

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. HABER-Berlin-Dahlem, J. A. HEDVALL-Göteborg, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER-Groningen, E. JÄNECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Breslau, I. u. W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., R. SCHWARZ-Frankfurt a. M., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, E. WEDEKIND-Hann.-Münden, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

**G. Tammann**  
Göttingen

und

**Wilhelm Biltz**  
Hannover und Göttingen



**LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS**

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 13. Dezember 1932

# Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufs bei der Redaktion beigelegt

	Seite
ALFONS KLEMENC und OTTO BANKOWSKI-Wien: Die Eigenschaften flüchtiger Hydride. III. Das System $\text{SH}_2\text{-CO}_2$ . Mit 2 Figuren im Text. (28. September 1932.) . . . . .	225
Á. v. KISS-Szeged (Ungarn): I. Über die Neutralsalzwirkung der Thio-sulfat- und Monobromazetationenreaktion. Nach Untersuchungen von P. Vass. Mit einer Figur im Text. (9. Oktober 1932.) . . . . .	236
ROBERT HÖLTJE-Freiberg i. Sa.: Die Bildungswärmen von Halogenidphosphinen. 3. Mitteilung über Phosphoniakate. (29. September 1932.) . . . . .	241
GUSTAV F. HÜTTIG und KURT STRIAL-Prag: Aktive Oxyde. LV. Die Entwässerung von Hydrogelen in Gegenwart verschiedener Gase Mit einer Figur im Text. (1. Oktober 1932.) . . . . .	249
G. TAMMANN und H. J. ROCHA-Göttingen: Entwickelt sich Ammoniak beim Gefrieren von Meerwasser? Mit 6 Figuren im Text. (13. Oktober 1932.) . . . . .	257
E. BERL, F. BECKER und W. BEGEROW-Darmstadt: Beiträge zur Kenntnis des Bleikammerprozesses. III. Synthese der Nitrosylschwefelsäure aus saurem Silbersulfat und Nitrosylbromid. (2. Oktober 1932.) . . . . .	264
WALTER PETZOLD-Jena: Hexachloroseleneate. (4. Oktober 1932.) . . . . .	267
ROBERT SCHWARZ und FRITZ HEINRICH-Frankfurt a. M.: Beiträge zur Chemie des Germaniums. XI. Mitteilung. Trichlormonogerman und Germaniumoxychlorid. Mit einer Figur im Text. (5. Oktober 1932.) . . . . .	273
F. SAUERWALD-Breslau: Über die innere Reibung geschmolzener Metalle und Legierungen. V. Durchflußviskosimeter mit konstanter Druckhöhe für Stoffe mit hoher Oberflächenspannung. Mit 5 Figuren im Text. (5. Oktober 1932.) . . . . .	277
O. HASSEL und H. KRINGSTAD-Oslo: Über Größenverhältnisse einiger komplexen Anionen und Gitterdimensionen Werner'scher Einlagerungsverbindungen vom Fluorit- bzw. Yttriumfluoridtypus. (7. Oktober 1932.) . . . . .	281
A. T. GRIGORJEW - Leningrad: Über die Legierungen des Goldes mit Antimon. Mit einer Figur im Text. (9. August 1932.) . . . . .	289
A. T. GRIGORJEW-Leningrad: Über Legierungen des Palladiums mit Eisen. Mit 9 Figuren im Text. (9. August 1932.) . . . . .	295
A. T. GRIGORJEW - Leningrad: Über Legierungen des Palladiums mit Antimon. Mit 15 Figuren im Text. (9. August 1932.) . . . . .	308
WILHELM KLEMM-Hannover: Bemerkung zur Systematik der seltenen Erden. (12. Oktober 1932.) . . . . .	321
P. A. THIESSEN und J. HEUMANN-Göttingen: Vergleich der aus Schmelze und Lösung gewonnenen intermetallischen Verbindung $\text{AuCd}_3$ . (11. Oktober 1932.) . . . . .	325
HARRY BERG-Berlin: Bemerkung zu der Arbeit von A. Kutzelnigg „Über eine ziegelrote Form des Zinkoxyds. (22. Oktober 1932.) . . . . .	328
N. A. PUSCHIN, S. STEPANOVIĆ und V. STAJIĆ-Berlin-Charlottenburg: Über die Legierungen des Galliums mit Zink, Cadmium, Quecksilber, Zinn, Blei, Wismut und Aluminium. Mit 2 Figuren im Text. (2. Okt. 1932.) . . . . .	329
HANS TRAPP-Berlin-Charlottenburg: Beitrag zur Kenntnis der Doppelverbindungen des Zirkonsulfates. (2. Oktober 1932.) . . . . .	335



# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 209, Heft 3

Dezember 1932

## Die Eigenschaften flüchtiger Hydride

### III. Das System $\text{SH}_2\text{--CO}_2$

Von ALFONS KLEMENC und OTTO BANKOWSKI

Mit 2 Figuren im Text

Es sind verschiedene Gründe vorhanden, welche eine genaue Kenntnis des genannten Systems verlangen. Der Herstellung von reinem Schwefelwasserstoffgas bereitet das als Verunreinigung immer vorhandene Kohlendioxyd erhebliche Schwierigkeiten und es ist notwendig gewesen zu sehen, wieweit überhaupt eine Trennung beider Bestandteile möglich ist.<sup>1)</sup> Erst auf Grund dieser vorliegenden Untersuchung konnte man erkennen, wieso an diesem Gase die starken Abweichungen bestimmter physikalischer Größen zu erklären sind. Ferner sind Schwefelwasserstoff und Wasser die Wasserstoffverbindungen zweier Elemente der gleichen Vertikalreihe des periodischen Systems der Elemente; ihrem differenten physikalischen Verhalten im flüssigen Zustande sollen nun auch solche Eigenschaften gegenübergestellt werden, welche mehr die chemisch-physikalische Seite betreffen, z. B. das Verhalten gegen einen zweiten Stoff, für den wir hier Kohlendioxyd wählen können. Kryoskopisch zeigt flüssiger Schwefelwasserstoff kein einheitliches Verhalten.<sup>2)</sup> Auch technisches Interesse kommt dem behandelten System zu.<sup>3)</sup>

In der genannten vorausgegangenen Arbeit ist die Herstellung von reinem Schwefelwasserstoffgas als der eine unabhängige Bestandteil des Systems beschrieben worden. Auch die Kohlensäure, welche bei dem Studium in Verwendung gekommen ist, war von größter Reinheit.

Die Herstellung des reinen Kohlendioxyds ist schon vielfach beschrieben worden. Wir gingen von Kohlendioxyd aus, welches einer Stahlflasche entnommen wurde. Es ist mit derselben Apparatur

<sup>1)</sup> A. KLEMENC u. O. BANKOWSKI, Z. anorg. u. allg. Chem. 208 (1932), 348.

<sup>2)</sup> E. BECKMANN u. P. WAENTIG, Z. anorg. Chem. 67 (1910), 17.

<sup>3)</sup> A. KLEMENC, Z. anorg. u. allg. Chem. 191 (1930), 246; Z. Elektrochem. 36 (1930), 799.

gereinigt, welche bei der Herstellung von reinstem Schwefelwasserstoff verwendet worden ist.<sup>1)</sup> Das Gas ist nur noch über Kaliumhydrocarbonatlösung gewaschen worden. Trocknung erfolgte nur durch Tiefkühlung, Reinigung durch wiederholte fraktionierte Sublimation im Hochvakuum. Prüfung auf Reinheit geschah durch Tensionsmessungen an verschiedenen Fraktionen des bereits gereinigten Gases, außerdem ist die Dichte nachgeprüft worden, welche größte Reinheit desselben anzeigte.<sup>1)</sup>

Die Apparatur, welche bei den Messungen verwendet worden ist, und die Arbeitsweise waren die gleichen, wie sie in der letztzitierten Arbeit in Anwendung gekommen bzw. beschrieben sind.<sup>1)</sup> Auf diese bezieht sich die Bezeichnung.

Die Herstellung des bekannten Gasgemisches geschah im Kolben  $K$  und zwar so: Zuerst wird eine bestimmte Menge Schwefelwasserstoffgas in dem Kölbchen  $K_M$  ausgefroren, dann mißt man in dem Kolben  $K$  eine bestimmte Menge Kohlendioxydgas ab und läßt den Schwefelwasserstoff aus dem Kölbchen in das Kohlendioxyd verdampfen. Die Mischung wurde über Nacht stehen gelassen. Die Messung der Tensionen wurden im Kölbchen  $K_M$  vorgenommen. Das Abmessen des Gases geschah unter Voraussetzung der Gültigkeit der idealen Gasgesetze. Der Kolben  $K$  stand in einem Wasserbade konstanter Temperatur, die mittels eines auf  $\pm 0,05^\circ \text{C}$  geeichten Thermometers festgestellt wurde. Der Inhalt des Kolbens mitsamt dem Korrekturvolumen war mit Wasser genauest bestimmt worden, er betrug bei  $0^\circ \text{C}$   $2273,0 \text{ cm}^3$ . Das Volumen  $v_0$  des Gases ist nach der Gleichung

$$v_0 = \frac{p v}{760 (1 + \alpha t)}$$

berechnet, in der  $v$  das Volumen des Kolbens und den toten Raum,  $p$  den im Kolben herrschenden Druck und  $t$  die Temperatur des Wasserbades bedeuten. Da es sich nur um das Verhältnis der beiden Gase handelt, und beide Gase ungefähr dieselben Abweichungen vom idealen Gasgesetz zeigen, ist der Fehler, welcher mit dieser Berechnung gemacht wird, klein.<sup>2)</sup>

Nach Beendigung der Messung wurde das Gasgemisch in den evakuierten und gewogenen Ballon  $K_W$  hineindestilliert und gewogen. Wägung und Korrekturen erfolgten nach demselben Vorgang wie bei der Bestimmung der Dichte des flüssigen Schwefelwasserstoffs.<sup>1)</sup> Die Dichten der reinen Komponenten wurden ebenso gemessen. Diese Zahlen stellen natürlich nur für diese Messungen brauchbare Relativwerte dar. Aus Gewicht und Volumen des Gemisches konnte dessen Dichte und daraus der Prozentgehalt ausgerechnet werden.

<sup>1)</sup> A. KLEMENC u. O. BANKOWSKI, l. c.

<sup>2)</sup> Fehler beträgt  $\pm 3 \cdot 10^{-3} \frac{100 - x_{\text{SH}_2}}{x_{\text{SH}_2}}$ ;  $x_{\text{SH}_2} = \text{Mol-}\% \text{ Schwefelwasserstoff}$ .



Die aus der Dichte ermittelte Zusammensetzung der in Untersuchung gestandenen Probe mußte natürlich übereinstimmen mit der, welche sich aus den Abmessungen bei der Herstellung der Mischung im Kolben *K* ergaben. Dies war auch tatsächlich bis auf Fehler von etwa 3‰ stets der Fall.

Zu den Tensionsmessungen sind immer 1800—2000 cm<sup>3</sup> Gas-mischung verwendet worden. Das Volumen der Gasphase war 7, später 9 cm<sup>3</sup>, wonach also eine Konzentrationsänderung des Bodenkörpers infolge Verdampfung in diesem kleinen Raum nicht merkbar werden konnte.

Bei den Tensionsmessungen von Gemischen ist es von grundlegender Bedeutung, dafür Sorge zu tragen, daß einmal der Bodenkörper in allen Teilen die gleiche Zusammensetzung hat, ferner aber ist es ebenso wichtig, stets sicher zu sein, daß die Temperatur im Zeitpunkt der Ablesung der Thermometer auch die des untersuchten Gemisches im Kölbchen ist. Auf diese zwei wichtigen Faktoren ist deshalb allergrößtes Gewicht gelegt und sehr viel Mühe verwendet worden. Auf die vielen Kunstgriffe, die dabei angewendet werden mußten, kann hier nicht eingegangen werden.

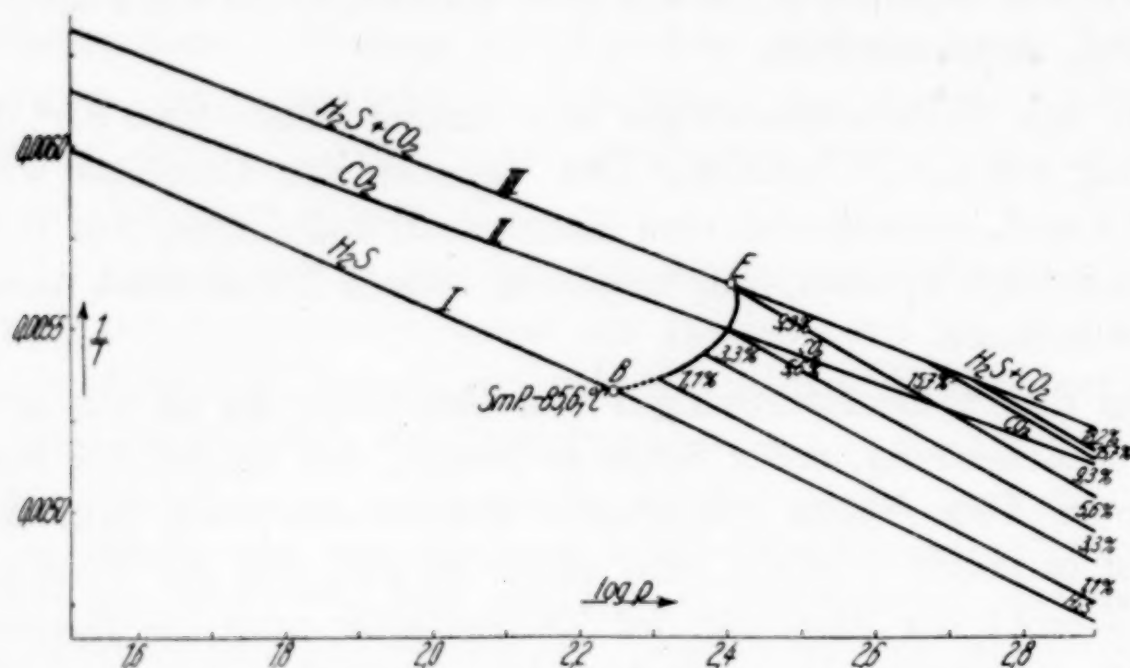
In der Tabelle 1 sind für sieben Mischungen<sup>1)</sup> die unmittelbaren Messungsergebnisse verzeichnet, welche für die Totaldampfdrucke erhalten worden sind.

Tabelle 1

Mol-% CO <sub>2</sub> Temp. ° C	100,0	28,2	18,2	15,7	9,25	5,62	3,30	1,08	SH <sub>2</sub>
— 120	10,5	17,5	Drucke gleich						7,0
— 116	17,1	28,2							11,1
— 110	35,0	56,4							21,4
— 105	61,1	96,1							35,1
— 100	104,2	160							55,3
— 95,2	170,2	253							83,0
— 94,2	187,5	276	276	276	262	256	256	256	90,1
— 93,2	206,2	301	301	301	277	256	256	256	97,6
— 91,8	235,1	339	339	339	302	253	253	253	108,5
— 90	278,6	398	398	398	338	262	241	241	125,6
— 88	334,0	471	471	471	381	300	240	222	145,9
— 82	569,1	764	697	667	534	433	354	270	222,9
— 77	853,1	—	—	—	700	571	473	366	309,0
— 70	—	—	—	—	—	819	685	542	467,2
— 65	—	—	—	—	—	—	—	699	611,9
— 60	—	—	—	—	—	—	—	—	788,3

<sup>1)</sup> Außerdem sind noch 95 und 50 Mol-% CO<sub>2</sub> gemessen worden.

Besser als aus der Tabelle sieht man das charakteristische Verhalten des Systems bei den Tensionsmessungen an der Fig. 1, in der die Kurven eingetragen sind.



*I* = Tension von Schwefelwasserstoff; *II* = Tension von Kohlendioxyd; *III* = Totaldampfdruckkurve,  $\text{SH}_2\text{-CO}_2$ . Die angegebenen Prozente beziehen sich auf Mol-% Kohlendioxyd. *E* = Quadrupelpunkt

Fig. 1

Man erkennt, daß bereits ein Gas, in welchem nur 1% Kohlendioxyd vorhanden ist, ein ganz erhebliches „Abbiegen“ im bestimmten Temperaturgebiet anzeigt.<sup>1)</sup> Natürlich muß ein kleinerer Gehalt sich noch deutlich genug anzeigen, zu bedenken ist nur, daß bei dieser Temperatur noch gelöstes Kohlendioxyd vorhanden sein muß.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Von festem System  $\text{CO}_2\text{-SH}_2$  ausgehend kommt man bei steigender Temperatur in ein Gebiet, wo der Druck abnimmt (Kurve *E B*).

<sup>2)</sup> Es scheint, als ob die Prüfung durch Tensionsmessung des Schwefelwasserstoffgases im Gebiet  $-95^\circ\text{C}$  und tiefer der einzig richtige Weg sein wird, kleine Mengen von Kohlendioxyd neben viel Schwefelwasserstoff (kleine Mengen Carbonat neben viel Sulfid) sicher nachzuweisen, denn wie man sieht, ist die Empfindlichkeit groß. Je kleiner der Kohlendioxydgehalt und die absolute zur Verfügung stehende Menge ist, um so tiefer unter  $-95^\circ\text{C}$  wird man die Tension prüfen müssen. Bei höherer Temperatur kann bereits das ganze Kohlendioxyd in den Gasraum treten und man bekommt Drucke (*P*), welche denen in der Tabelle 6 entsprechen, welche zwar ebenfalls einen Rückschluß auf den Prozentgehalt an Kohlendioxyd zulassen ( $x_B$ ), aber gegen das erstgenannte doch im Nachteil sind, da eine genaue Kenntnis von  $p_A$  notwendig ist. Vgl. S. 232.

Wie schwierig die Bestimmung von wenig Kohlensäure neben viel Schwefelwasserstoff sein kann, ergibt sich aus der Arbeit W. H. J. VERNON und L. WHITBY [Journ. Soc. chem. Ind. 47 (1928), 255], in welcher dies auf anderem Weg versucht wird.



In der folgenden Tabelle 2 sind für ganzzahlige Werte von Molprozenten und Temperatur die entsprechenden Totaldampfdrucke angegeben.

Tabelle 2

$\frac{\text{Mol-}\% \text{ CO}_2}{\text{Temp. } ^\circ \text{C}}$	100	25 u. mehr	20	14	10	9	5	3	1	SH <sub>2</sub>
— 95	173,5	257	257	257	257	255	255	255	255	84,2
— 94,2	187,5	276	276	276	272	258	256	256	256	90,1
— 93,2	206,2	301	301	301	289	275	256	256	256	97,6
— 91,8	235,1	339	339	339	316	298	253	253	253	108,5
— 90	278,6	398	398	398	352	335	248	241	241	125,6
— 88	334,0	471	471	454	395	377	285	231	222	145,9
— 85	438,0	604	604	540	471	449	344	284	219	181,2
— 80	669,9	—	798	712	617	589	460	386	302	254,5
— 75	—	—	—	—	—	767	608	513	407	350,0
— 70	—	—	—	—	—	—	782	666	536	467,2
— 65	—	—	—	—	—	—	—	—	692	611,9
— 60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	788,3

Das dadurch gewonnene experimentelle Ergebnis für das binäre System läßt sich nach der Phasenlehre folgendermaßen charakterisieren:

In dem System CO<sub>2</sub>-SH<sub>2</sub> tritt bei entsprechend tiefer Temperatur unter dem eigenen Drucke eine vollständige Entmischung der beiden unabhängigen Bestandteile Kohlensäure und Schwefelwasserstoff als feste Phasen ein. Mit steigender Temperatur schmilzt im System die feste CO<sub>2</sub>-Phase, wenn es einen Gehalt kleiner als 9,79 Mol-% CO<sub>2</sub> enthält, es löst sich bis zur Sättigung Kohlendioxyd auf und das System bleibt monovariant; da aber jetzt die Zusammensetzung der flüssigen Phase von der Temperatur abhängt, ändert sich der Druck mit der Temperatur in der angegebenen Richtung so lange, bis es durch das Verschwinden der festen Phase bivariant wird. Ist der Gehalt an Kohlendioxyd höher, so bleibt das System, mit festem Kohlendioxyd als Bodenkörper, monovariant.

#### Die Partialtensionen

Das gerade vorweggenommene allgemeine Ergebnis bedurfte zu seiner Erkenntnis und weiteren Vertiefung der Bestimmung der Teildrucke, welche prinzipiell an dem gleichen Apparat ausgeführt worden sind. In der bei bekannten Temperaturen entnommenen Gasphase von bekanntem Volumen wird der Gehalt an Schwefelwasserstoff maßanalytisch mit Jod bestimmt.

Es wird an Stelle von  $K_W$  eine lange Gasbürette mit Zweiweghahn und Niveauröhr gesetzt. Zwischen dem Bürettenhahn und dem Kölbchen  $K_M$  war

ein Hahn eingeschaltet. Zwischen diesem Hahn und dem Bürettenhahn befand sich noch ein T-Stück, das zur Pumpe führte und unmittelbar nach der Abzweigung ebenfalls durch einen Hahn abgeschlossen war. Diese Anordnung gestattete, die Bürette während des Versuches mit Luft zu füllen oder zu evakuieren, ohne den Versuch zu stören, ferner die Bürette vom Versuch her zu füllen, ohne durch große Räume gegen die Pumpe zuviel Gas zu verlieren. Die Bürette war vorher genauest geeicht worden. Nach links befand sich am Zweiweghahn die zweimal rechtwinklig gebogene 2 mm-Kapillare, deren feine Spitze in einen mit Jodlösung gefüllten langen, schmalen, offenen Zylinder endete. Durch ein sehr vorsichtiges Sinkenlassen des Quecksilbers in der Bürette, welche zu Beginn ganz von diesem erfüllt war, wird Gasphase aus der im Kölbchen  $K_M$  befindlichen Mischung im Gleichgewicht bei einer bestimmten Temperatur entzogen. Diese Operation erfordert die größte Vorsicht und experimentelles Geschick, die Entnahme dauert meist 40—45 Minuten. Während dieser Zeit war die Temperatur des Kältebades konstant zu halten. Das in der Bürette befindliche Gas wurde dann darin abgemessen und im langsamen Tempo in die  $n/20$ -Jodlösung quantitativ gedrückt und der Jodverbrauch durch Rücktitration mit  $n/20$ -Thiosulfat bestimmt.

Es war nicht möglich, eine so große Flüssigkeitsmenge im Kölbchen auszufrieren, daß das entnommene Gasvolumen seine Zusammensetzung nur geringfügig ändern würde. Eine Entnahme von  $20 \text{ cm}^3$  Gas verändert ungefähr den Kohlendioxydgehalt um  $0,4\%$ ; das ist berücksichtigt, indem der mittlere Druck während des Probeziehens eingeführt wurde. Hat man nun die Totaldampfdruckkurve und die Teildruckkurve für eine Reihe von Gemischen bestimmt, so lassen sich auf Grund dieser die verschiedenen Trennungslinien auffinden, welche das System erschöpfend beschreiben.

### 1. Das monovariante System

a) Das System ist vollkommen fest. Wie immer die Zusammensetzung desselben gewählt wird, stets ergibt sich bei einer bestimmten Temperatur ein ganz bestimmter Gesamtdruck. Nach dem Phasengesetz erfordert dieses Verhalten, daß (innerhalb der niedrigen beobachteten Drucke) der Gesamtdruck gleich ist der Summe der Partialdrucke des festen Schwefelwasserstoffes und Kohlendioxydes. Dies ist besonders auch durch Analyse der Gasphasenzusammensetzung geprüft worden:

$t \text{ } ^\circ \text{C}$	Druck d. reinen unabh. Bestandteile		Analytisch	
	$p_{\text{CO}_2}$	$p_{\text{SH}_2}$	$p_{\text{CO}_2}$	$p_{\text{SH}_2}$
— 97,0	143	72	142	71
— 95,6	165	78	164	80
— 95,2	170	83	170	83



Das System erreicht bei  $-95,2^{\circ}\text{C}$  den eutektischen Punkt, seine Lage ist durch den Schnittpunkt zweier Grenzlinien gegeben, welche sich aus den folgenden zwei noch möglichen Phasenanordnungen b) und c) ergeben (vgl. Tabelle 3 u. 4).

Tabelle 3  
b) Schwefelwasserstoff ist fester Bodenkörper

Temperatur (° C)	Total- dampfdruck	Zusammensetzung der kondensierten Phase		Partialdruck	
		% CO <sub>2</sub>	% H <sub>2</sub> S	p <sub>CO<sub>2</sub></sub>	p <sub>H<sub>2</sub>S</sub>
- 95,2	253,2	9,7 <sub>9</sub>	90,2 <sub>1</sub>	170,2	83
- 94,2	256,3	8,8 <sub>7</sub>	91,1 <sub>3</sub>	166,2	90
- 93,2	256,2	7,9 <sub>3</sub>	92,0 <sub>7</sub>	158,6	98
- 91,8	252,6	6,6 <sub>0</sub>	93,4 <sub>0</sub>	144,1	108,5
- 90	241,3	4,7 <sub>9</sub>	95,2 <sub>1</sub>	115,7	125,6
- 88	222,3	2,6 <sub>8</sub>	97,3 <sub>2</sub>	76	145,9
- 87	206,2	1,5 <sub>9</sub>	98,4 <sub>1</sub>	49	157,0
- 86	185,5	0,4 <sub>8</sub>	99,5 <sub>2</sub>	16	169,4
- 85,6	174,9	0,00	100,00	0	174,9

Tabelle 4  
c) Kohlendioxyd ist fester Bodenkörper

Temperatur (° C)	Total- dampfdruck	Zusammensetzung der kondensierten Phase		Partialdruck	
		% CO <sub>2</sub>	% H <sub>2</sub> S	p <sub>CO<sub>2</sub></sub>	p <sub>H<sub>2</sub>S</sub>
- 95,2	253,2	9,7 <sub>9</sub>	90,2 <sub>1</sub>	170,2	83
- 94,2	275,5	10,2 <sub>9</sub>	89,7 <sub>1</sub>	187,5	88
- 93,2	300,6	10,8 <sub>8</sub>	89,1 <sub>2</sub>	206,2	94
- 91,8	339,4	11,8 <sub>2</sub>	88,1 <sub>8</sub>	235,1	104,3
- 90,0	398,3	13,3 <sub>2</sub>	86,6 <sub>8</sub>	278,6	119,7
- 88	470,8	15,5 <sub>0</sub>	84,5 <sub>0</sub>	334,0	136,8
- 85	603,9	19,8 <sub>0</sub>	80,2 <sub>0</sub>	438,0	165,9
- 83	704,7	23,1 <sub>1</sub>	76,8 <sub>9</sub>	520,0	184,7
- 82	763,7	25,0 <sub>1</sub>	74,9 <sub>9</sub>	569,1	194,6

Es ist in b) und c) notwendig, daß der analytisch bestimmte Dampfdruck der festen Phase ( $p_{\text{Bodenkörper}}$ ) vollkommen dem der reinen ( $p_{\text{CO}_2}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{S}}$ ) bei derselben Temperatur entspricht. Dies ist ebenfalls noch besonders geprüft worden, z. B.

t ° C	Bodenkörper, fest	p <sub>Bodenkörper</sub>	p <sub>CO<sub>2</sub></sub> bzw. p <sub>SH<sub>2</sub></sub>
- 91,8	CO <sub>2</sub>	235	235
- 94,2	SH <sub>2</sub>	90	90
- 93,2	SH <sub>2</sub>	98	98

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung vollständig.

## 2. Das divariante System

Das System wird mit einer flüssigen und einer gasförmigen Phase divariant. Die Zusammensetzung beider im Gleichgewicht bei den verschiedenen Temperaturen ergibt sich aus der folgenden Tabelle.

Tabelle 5

a)  $p_{\text{CO}_2}$  in folgenden Gemischen (Mol-%  $\text{CO}_2$  Bodenkörper):

Temp.	25—100%	22%	18%	14%	10%	9%	7%	3%
— 95,2	170,2	170,2	170,2	170,2	170,2	170,2	170,2	170,2
— 94,2	187,5	187,5	187,5	187,5	182,1	168,3	166,2	166,2
— 93,2	206,2	206,2	206,2	206,2	193,0	178,2	158,2	158,2
— 91,8	235,1	235,1	235,1	235,1	209,6	191,2	153,2	144,1
— 90	278,6	278,6	278,6	278,6	231,2	213,8	173,8	115,7
— 88	334,0	334,0	334,0	317,5	257,4	238,5	195,9	85
— 85	438,0	438,0	420,8	373,7	304,7	282,6	233,6	111,5
— 82	569,1	539,6	494,8	441,0	357,1	332,0	276,5	141,3

b)  $p_{\text{H}_2\text{S}}$  in folgenden Gemischen (Mol-%  $\text{H}_2\text{S}$  Bodenkörper):

Temp.	78%	82%	86%	90%	91%	93%	97%	100%
— 95,2	83	83	83	83	83	83	83	83
— 94,2	88	88	88	90	90	90	90	90
— 93,2	94	94	94	96	97	98	98	98
— 91,8	104,3	104,3	104,3	106,2	106,8	107,9	108,5	108,5
— 90	119,7	119,7	119,7	120,6	121,1	122,2	125,6	125,6
— 88	136,8	136,8	136,9	137,8	138,2	139,7	145,8	145,9
— 85	165,9	166,0	166,1	166,2	166,5	166,8	172,4	181,2
— 82	195,4	196,2	197,0	197,2	197,5	198,3	202,0	222,9

Das System ist außerdem divariant, wenn Kohlendioxyd fest oder Schwefelwasserstoff fest als die eine Phase mit einer Gasphase, die Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff enthält, im Gleichgewicht sich befindet. Es interessiert in so einem Fall die Abhängigkeit des Gesamtdruckes  $P$  von der Zusammensetzung der Gasphase. Es ist, wenn  $p_{\text{Bodenkörper}} = p_A$  und  $x_B$  den Gehalt in Molprozenten des anderen nur in der Gasphase befindlichen Bestandteiles bedeuten,

$$P = p_A \frac{100}{100 - x_B}.$$

Eine übersichtliche Darstellung dieser Drucke  $P$  als Funktion der Zusammensetzung der Gasphase zeigt die folgende Tabelle 6.

In der Raumfigur liegen diese Punkte auf den Hyperbelraumkurven  $J'F$  bzw.  $FK'$ , welche demnach einmal mit Kohlendioxyd fest, dann mit Schwefelwasserstoff fest berechnet sind.



Tabelle 6

<div>Mol.-% CO<sub>2</sub> Temp. °C</div>	100	90	80	70	60	50	30	20	10	0 (H <sub>2</sub> S)
— 120	10,5	11,7	13,1	15,0	17,5	14,0	10,0	8,8	7,8	7,0
— 116	17,1	19,0	21,4	24,4	27,8	22,2	15,9	13,9	12,3	11,1
— 110	35,0	38,8	43,7	50,0	53,5	42,8	30,6	26,8	23,8	21,4
— 100	104,2	115,9	130,3	149,1	138,1	110,7	79,0	69,1	61,4	55,3
— 95,2	170,2	189,1	213,0	243,9	207,8	166,0	118,6	103,8	92,2	83,0
— 91,8	235,1	261,2	293,9	335,9	268,0	217,0	155,0	135,6	120,6	108,5
— 88	334,0	371,1	417,5	456,0	346,0	280,6	208,4	182,4	162,1	145,9
— 85	438,0	486,7	547,5	551,0	417,7	338,1	249,8	220,1	199,2	181,2
— 82	569,1	632,3	711,4	652,2	494,0	398,7	294,1	263,0	239,4	222,9
— 80	669,9	744,3	837,4	719,5	545,5	443,2	325,2	293,1	269,4	254,5

Aus der Kenntnis der Grenzkurve  $EO_A$  (Tabelle 3, S. 231) findet man die Löslichkeit von festem Kohlendioxyd im flüssigen System  $SH_2 + CO_2$ . Es lösen 1000 g flüssiger Schwefelwasserstoff  $m_{CO_2}$  Mole festes Kohlendioxyd auf, bei der Temperatur  $t^\circ C$  unter dem Gesamtdrucke  $P$  bzw. den Partialdrucken  $p_{CO_2}$  und  $p_{SH_2}$  in mm Hg.

$t^\circ C$	— 82,0	— 84,0	— 88,0	— 90,0	— 91,8	— 95,2 (eutekt. Temp.)
$m_{CO_2}$	9,79	7,96	5,34	4,46	3,94	3,19
$P$	764	654	471	398	339	253
$p_{CO_2}$	569	479	334	279	235	170
$p_{SH_2}$	195	176	137	120	104	83
$p_{SH_2}$	222	194	145	125	108	83 (reine Phase)

Die Lage der Grenzlinie  $EO_B$  (Tabelle 4, S. 231) vermittelt die Kenntnis der Löslichkeit von festem Schwefelwasserstoff im flüssigen System  $SH_2 + CO_2$ . Es lösen 1000 g flüssige Kohlensäure  $m_{SH_2}$  Mole festen Schwefelwasserstoff bei der Temperatur  $t^\circ C$  unter dem Gesamtdrucke  $P$  bzw. den Partialdrucken  $p_{CO_2}$ ,  $p_{SH_2}$ .

$t^\circ C$	— 86,0	— 87,0	— 88,0	— 90,0	— 92,5	— 95,0	— 95,2 (e. T.)
$m_{SH_2}$	4700	1406	826	452	290	219	208,0
$P$	186	206	222	241	255	254	253
$p_{SH_2}$	169	157	145	125	102	84	83
$p_{CO_2}$	16	49	76	116	152	170	170
$p_{CO_2}$	401	366	334	278	220	173	170 (r. Ph.)

Ein Vergleich der Werte der letzten zwei Tabellen für die gegenseitige Löslichkeit, welche den beiden unabhängigen Bestandteilen des Systems zukommt, läßt ein Verhältnis erkennen, welches mehrere Zehnerpotenzen umfaßt.

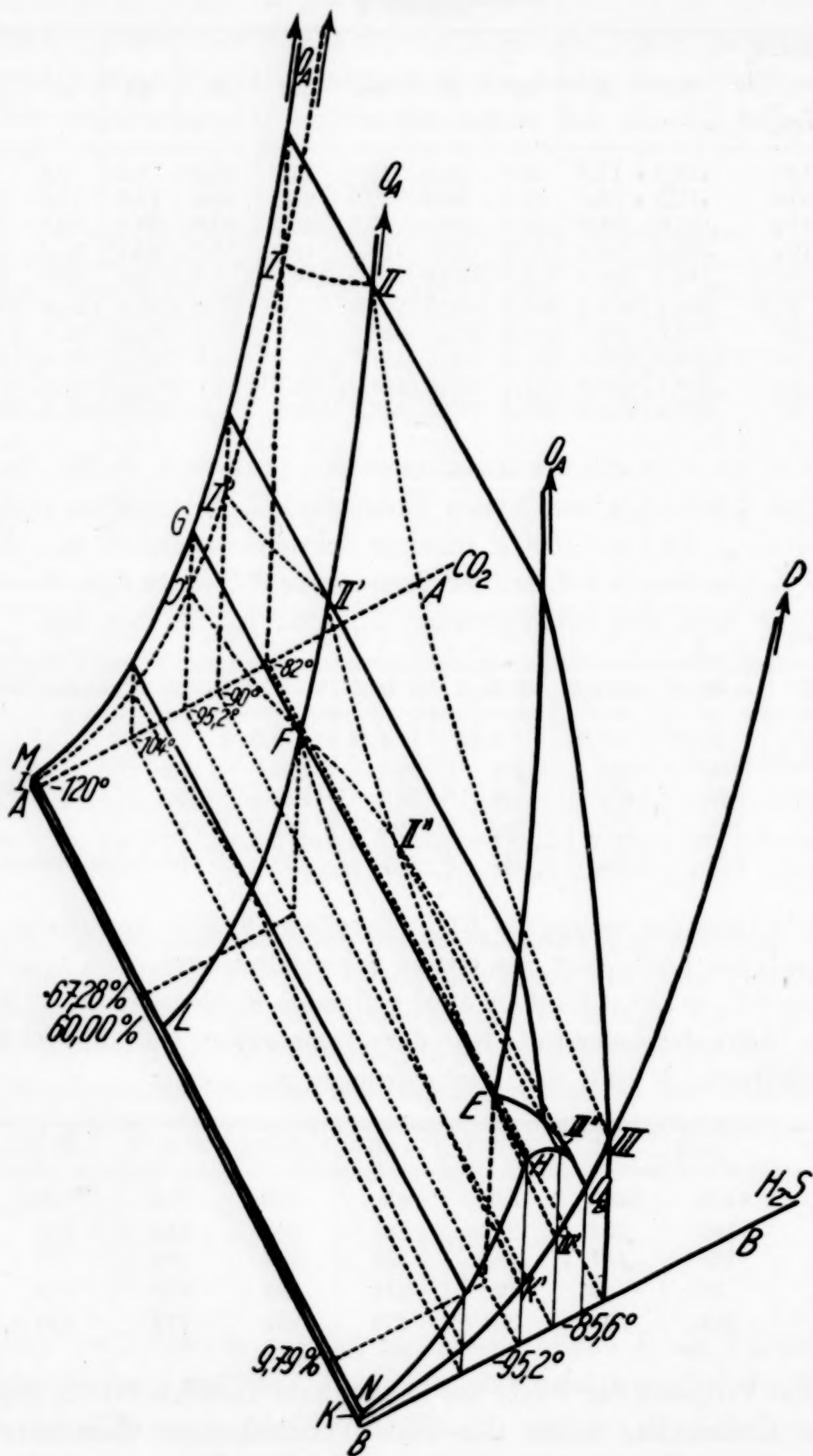


Fig. 2



In der Raumfigur ist nach dem Vorgange von B. Roozeboom<sup>1)</sup> in der gleichen Bezeichnungsweise das  $p t x$ -Raummodell gezeichnet worden, wobei zum besseren Verständnis einige Schnitte, die besonders charakteristisch sind, in die Figur gezeichnet wurden.

Die Zylinderfläche  $M G H N$  stellt das univariante System ( $\text{CO}_2$  fest —  $\text{SH}_2$  fest,  $\text{CO}_2 + \text{SH}_2$  Gas) dar. Die Begrenzungslinie  $G H$  hat die Lage  $-95,2^\circ \text{C}$  und  $253,2 \text{ mm}$ . Die Zylinderfläche  $O_A G E O_A$  stellt das univariante System ( $\text{CO}_2$  fest,  $\text{CO}_2 + \text{SH}_2$  flüssig,  $\text{CO}_2 + \text{SH}_2$  Gas) dar. Die Zylinderfläche  $E H O_B$  das System ( $\text{SH}_2$  fest,  $\text{SO}_2 + \text{SH}_2$  flüssig,  $\text{CO}_2 + \text{SH}_2$  Gas). Die Fläche  $O_A E O_B D$  ist eine Fläche dritter Ordnung und stellt das divariante System ( $\text{SH}_2 + \text{CO}_2$  flüssig,  $\text{SH}_2 + \text{CO}_2$  Gas) dar.

$E$  ist also der Quadrupelpunkt, den wir zusammenfassend charakterisieren:

$$t = -95,2^\circ \text{C}$$

Zusammensetzung des Eutektikums  $90,21 \text{ Mol-}\% \text{SH}_2$ ;  $9,79 \text{ Mol-}\% \text{CO}_2$

Totaldampfdruck . . . . .  $P = 253,2$

Partialdrucke . . . . .  $p_{\text{SH}_2} = 83$ ;  $p_{\text{CO}_2} = 170$

Das ganze Verhalten des Systems, welches dieses Raummodell spiegelt, läßt erkennen, daß zwischen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff in dem untersuchten Temperaturgebiet keine Verbindung anzunehmen ist.

Aus diesem Grunde muß eine entsprechend geleitete Fraktionierung zu einer vollständigen Trennung der beiden unabhängigen Bestandteile des Systems führen.

<sup>1)</sup> Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre 1901 II. Heft, S. 103.

**Wien,** I. Chemisches Laboratorium der Universität (Anorganische Abteilung).

Bei der Redaktion eingegangen am 28. September 1932.

# I. Über die Neutralsalzwirkung der Thiosulfat- und Monobromacetationenreaktion

Von Á. v. KISS

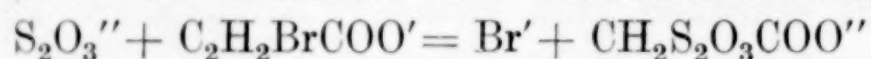
Nach Untersuchungen von P. VASS

Mit einer Figur im Text

## I. Einleitung

In einigen früheren Arbeiten<sup>1)</sup> haben wir die Neutralsalzwirkung bei zwei Ionenreaktionen in konzentrierten Salzlösungen behandelt. Die Versuchsergebnisse lassen es erwünscht erscheinen, daß diese Frage auch bei anderen, ungestört vor sich gehenden Ionenreaktionen von verschiedenem Typus untersucht wird.

Die Reaktion der Thiosulfat- und Monobromacetationen



wurde zuerst von SLATOR<sup>2)</sup> und KRAPIWIN<sup>3)</sup> untersucht. Sie haben den Mechanismus der Reaktion aufgeklärt und festgestellt, daß sie bimolekular vor sich geht. KAPPANA<sup>4)</sup> und LA MER<sup>5)</sup> haben unlängst die Neutralsalzwirkung vom Standpunkte der BRÖNSTED'schen Theorie in stark verdünnten Lösungen behandelt. Weil aber von den erwähnten Forschern die konzentrierten Salzlösungen vernachlässigt wurden, so haben wir es nicht für überflüssig gehalten, in der Hinsicht einige Versuche auszuführen. Von den Resultaten dieser Untersuchungen möchten wir im folgenden berichten.

## 2. Die experimentelle Einrichtung und die Meßmethode

Die Versuche wurden bei 25° C in einem Jenaer Glaskolben von 300 cm<sup>3</sup> Inhalt ausgeführt. Die Temperatur des Thermostaten war innerhalb 0,03° C konstant. Die vorgewärmten Lösungen wurden in dem im Thermostat befindlichen Reaktionsgefäße miteinander ver-

<sup>1)</sup> Á. v. KISS u. I. BOSSÁNYI, Z. phys. Chem. **134** (1928), 26; **160** (1932), 290; Z. anorg. u. allg. Chem. **198** (1931), 102.

<sup>2)</sup> A. SLATOR, Journ. chem. Soc. **87** (1905), 481.

<sup>3)</sup> S. KRAPIWIN, Z. phys. Chem. **82** (1913), 439.

<sup>4)</sup> A. N. KAPPANA, Journ. Soc. chem. Ind. **6** (1929), 45.

<sup>5)</sup> K. LA MER, Journ. Am. chem. Soc. **51** (1929), 334; K. LA MER u. R. W. FESSENDEN, Journ. Am. chem. Soc. **54** (1932), 2351.



mischt. Die Proben wurden in entsprechenden Zeiten mit einer Pipette von 20 cm<sup>3</sup> Inhalt herauspipettiert und in einen mit Eiswasser beschickten Erlenmeyerkolben eingelassen.

Das unverbrauchte Thiosulfat wurde mit 0,01 n-Jodlösung, wobei Stärkelösung als Indikator benützt wurde, titriert. Die Proben mußten möglichst rasch titriert werden, weil die Reaktion durch die Verdünnung und Abkühlung nur verzögert, nicht aber zum Stehen gebracht werden konnte.

Alle verwendeten Stoffe waren p.-a.-Präparate von Schering-Kahlbaum oder Merck, die auf Reinheit untersucht und genügend rein gefunden bzw. entsprechenderweise gereinigt wurden.

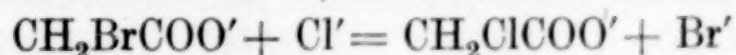
Die Ausgangslösungen wurden immer frisch bereitet. Die Monobromessigsäurelösung wurde mit Natronlauge, wobei ein Tropfen Phenolphthalein als Indikator benützt wurde, neutralisiert und entsprechend verdünnt. Die feste Monobromessigsäure wurde im Exsikkator über Chlorcalcium aufbewahrt und ihr Monobromacetatgehalt von Zeit zu Zeit kontrolliert. Die Jodlösung wurde mit Thiosulfat und die Thiosulfatlösung mit 0,01 n-Bijodatlösung eingestellt.

### 3. Der Mechanismus der Reaktion und die Berechnung

Nach den Untersuchungen von SLATOR und KRAPIWIN geht die Reaktion bimolekular vor sich. Wenn die molekularen Anfangskonzentrationen der Thiosulfat- und Monobromacetationen mit  $a$  und  $b$  und die bis zur Zeit  $t$  umgewandelte Stoffmenge mit  $x$  bezeichnet werden, so besteht die Gleichung:

$$dx/dt = k(a - x)(b - x).$$

Mit dieser Differentialform der Gleichung wurden die Versuche von Intervall zu Intervall berechnet. Der Kürze wegen wurde bei jedem Salze nur ein Versuch in extenso wiedergegeben, bei den übrigen Versuchen wurden die Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten tabellarisch zusammengestellt. Wie ersichtlich, bekommt man in Nitrat- und Sulfatlösungen  $k$ -Werte, die keinen Gang aufweisen (vgl. die Tabellen 1—8). Auch bei den übrigen, hier nicht wiedergegebenen Versuchen bekommt man die gleichen Resultate. Ein Zeichen dafür, daß der Mechanismus der Reaktion durch diese Neutralsalze nicht geändert wurde. So eignen sie sich also zur Untersuchung der Neutralsalzwirkung. Bei den in Chloridlösungen ausgeführten Versuchen fallen die Konstanten stark ab (vgl. Tabelle 9). Die Ursache davon, daß die Nebenreaktion stattfindet:



wandelt die Bromacetationen in die weniger reaktionsfähigen Chloracetationen um. Somit können Chloridlösungen zur Untersuchung der Neutralsalzwirkung nicht herangezogen werden.

Die Reproduzierbarkeit der Versuche zeigen die Daten der Tabellen 4 und 5, in welchen zwei bei derselben Salzkonzentration in verschiedenen Zeiten ausgeführte Versuche wiedergegeben werden. Bei allen Versuchen waren die Anfangskonzentrationen der Reaktionskomponenten gleich, und zwar 0,01 mol.

Tabelle 1  
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,50 \text{ n}$

$t$ Min.	$x$	$k$
0	0,001023	—
10	0,001803	1,04
20	0,002414	1,01
35	0,003223	1,02
55	0,004043	1,03
80	0,004863	1,03
108	0,005523	1,00
142	0,006123	1,02
178	0,006624	1,02

Tabelle 2  
 $\text{MgSO}_4 = 2,0 \text{ n}$

$t$ Min.	$x$	$k$
0	0,000633	—
10	0,001654	1,31
20	0,002494	1,34
35	0,003494	1,34
55	0,004487	1,33
80	0,005355	1,38
110	0,006147	1,37
145	0,006746	1,38
185	0,007267	1,35

Tabelle 3  
 $\text{KNO}_3 = 3,0 \text{ n}$

$t$ Min.	$x$	$k$
0	0,000704	—
10	0,002005	1,67
20	0,002933	1,75
35	0,004035	1,69
55	0,005065	1,71
80	0,005962	1,68
110	0,006653	1,73
145	0,007257	1,71
185	0,007680	1,71

Tabelle 4  
 $\text{H}_4\text{NNO}_3 = 4,0 \text{ n}$

$t$ Min.	$x$	$k$
0	0,001116	—
10	0,002332	2,10
21	0,003254	1,67
36	0,004280	1,67
56	0,005202	1,60
81	0,005984	1,63
111	0,006639	1,73
156	0,007400	1,66

Tabelle 5  
 $\text{H}_4\text{NNO}_3 = 4,0 \text{ n}$

$t$ Min.	$x$	$k$
0	0,002081	—
10	0,003099	1,64
22	0,003862	1,67
48	0,005249	1,68
72	0,006011	1,64
103	0,006709	1,65
137	0,007231	1,64
178	0,007679	1,65

Tabelle 6  
 $\text{NaNO}_3 = 5,0 \text{ n}$

$t$ Min.	$x$	$k$
0	0,002530	—
10	0,003499	1,95
20	0,004237	1,89
35	0,005051	1,96
55	0,005901	1,96
80	0,006578	1,92
110	0,007169	1,96
145	0,007641	1,94



Tabelle 7  
Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> = 6,0 n

t Min.	x	k
0	0,002218	—
10	0,002809	1,00
20	0,003269	1,01
35	0,003917	1,00
55	0,004568	0,98
80	0,005219	0,99
100	0,005830	1,00
145	0,006366	1,00

Tabelle 8  
Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> = 1,0 n

t Min.	x	k
0	0,001315	—
10	0,002130	1,15
20	0,002774	1,13
35	0,003278	1,12
55	0,004393	1,11
80	0,005158	1,10
113	0,005896	1,08
145	0,006406	1,34
188	0,006977	1,12

Tabelle 9  
NaCl = 4,0 n

t Min.	x	k	t Min.	x	k
0	0,003411	—	55	0,006857	2,35
10	0,004722	3,40	80	0,007368	2,33
20	0,005501	3,15	110	0,007780	2,22
35	0,006306	2,65	135	0,008014	—

#### 4. Die Mediumwirkung

Nach BRÖNSTED<sup>1)</sup> sollte die besprochene Reaktion eine positive Salzwirkung haben, d. h. mit wachsender Salzkonzentration sollte  $k$  zunehmen. Dies zeigen die Daten der Tabelle 10. Die Theorie gibt weiter an, wie die kinetische Salzwirkung von dem Reaktionstypus bzw. von der Ionenstärke der Lösung abhängt. In verdünnten Lösungen können mit Hilfe der Gleichung von DEBYE und HÜCKEL<sup>2)</sup> die Forderungen der BRÖNSTED'schen Theorie kontrolliert werden<sup>3)</sup>, in konzentrierten Salzlösungen ist man aber einstweilen ganz auf die experimentelle Arbeit angewiesen.

Tabelle 10

n. Salzkonz.	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,02	1,23	1,64	2,15	—	—	—	—	—
MgSO <sub>4</sub>	0,96	1,11	1,35	1,58	1,85	—	—	—	—
NaNO <sub>3</sub>	1,02	1,19	1,42	1,62	1,79	1,94	1,95	2,01	—
H <sub>4</sub> NNO <sub>3</sub>	1,04	1,33	1,43	1,57	1,66	1,75	1,86	1,97	2,08
KNO <sub>3</sub>	1,00	1,16	1,44	1,71	—	—	—	—	—
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,09	1,11	1,13	1,10	1,08	1,12	1,00	—	—
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,04	1,12	1,10	1,06	1,01	0,87	—	—	—

<sup>1)</sup> J. N. BRÖNSTED, Z. phys. Chem. 102 (1922), 119; 115 (1925), 337.

<sup>2)</sup> P. DEBYE u. E. HÜCKEL, Phys. Ztschr. 26 (1925), 22, 93; E. HÜCKEL, Ergebn. d. exakt. Naturw. 3 (1924), 199.

<sup>3)</sup> Weil diese Frage von LA MER [Journ. Am. chem. Soc. 51 (1932), 334; K. LA MER u. R. W. FESSENDEN, Journ. Am. chem. Soc. 54 (1932), 2351] sehr eingehend studiert wurde, so sehen wir von deren Besprechung ab.

Wenn die  $\log k$ -Werte als Ordinaten und die dazugehörigen normalen Salzkonzentrationen als Abszissen aufgetragen werden (vgl. Fig. 1), bekommt man bei  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{H}_4\text{NNO}_3$  von 1 n-Salzkonzentration angefangen einen linearen Zusammenhang. Bei  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  haben die Kurven bei etwa 2 n-Salzkonzentration ein Maximum. Diese Versuchsergebnisse sind schwer zu erklären, weil bei ein und derselben Reaktion die untersuchten

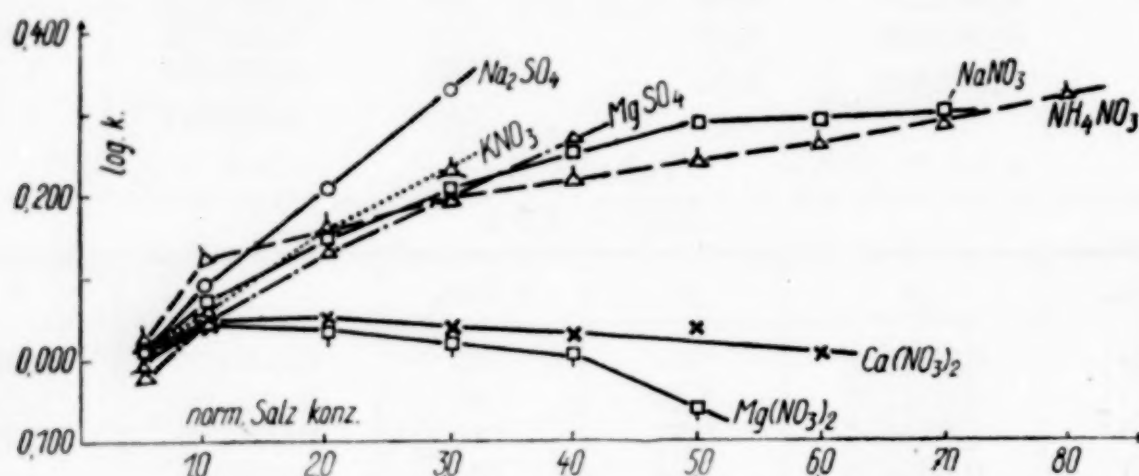


Fig. 1

Neutralsalze sich ganz verschieden verhalten. Man könnte nämlich schwer entscheiden, ob der lineare Zusammenhang oder aber der Vorzeichenwechsel der Neutralsalzwirkung als normal angesehen werden sollte.<sup>1)</sup> Um urteilen zu können, sind weitere Versuchsergebnisse bei anderen Reaktionen nötig. Es sind in der Hinsicht Versuche im Gange. Wir möchten die genauere Besprechung dieser Fragen so lange verschieben, bis uns diese Daten zur Verfügung stehen.

#### Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß die Nitrat- und Sulfatlösungen der verschiedenen Neutralsalze nicht den Mechanismus der Reaktion ändern.

Es wurde kein einfacher Zusammenhang zwischen Salzkonzentration bzw. beschleunigender Wirkung gefunden. Die untersuchten Neutralsalze verhalten sich nämlich ganz verschieden.

Auch an dieser Stelle möchten wir dem Rockefellerfonds für die Unterstützung dieser Arbeit danken.

<sup>1)</sup> Vgl. dies betreffend, Á. v. KISS u. I. BOSSÁNYI, Z. anorg. u. allg. Chem. 198 (1931), 102.

**Szeged** (Ungarn), 2. Chemisches Institut der Universität.  
August 1932.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Oktober 1932.



## Die Bildungswärmen von Halogenidphosphinen

### 3. Mitteilung über Phosphoniakate

VON ROBERT HÖLTJE

Phosphorwasserstoff bildet mit Halogeniden des Al, Sn und Ti Additionsverbindungen, deren Eigenschaften vom Verfasser früher beschrieben wurden.<sup>1)</sup> Für die Beurteilung der Stabilität dieser Verbindungen ist die Kenntnis der Bildungswärmen wichtig. Nur bei einzelnen der untersuchten Phosphine ließen sich  $\text{PH}_3$ -Dissoziationsdrucke messen und aus diesen die Bildungswärmen berechnen. Bei allen anderen Phosphinen konnten nur kalorimetrische Messungen Aufschluß über die Größe der Bildungswärmen geben. Über die Durchführung derartiger Messungen wird im folgenden berichtet.

#### Apparatur

Die Bildungswärme von Additionsverbindungen wird meistens auf dem Umweg über die Lösungswärmen der Verbindung und ihrer Komponenten bestimmt. Dieses Verfahren stößt bei den Phosphinen auf große Schwierigkeiten. Die Phosphine zersetzen sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unter stürmischer Gasentwicklung. Es dürfte nicht leicht sein, die Reaktion im Kalorimeter so zu leiten, daß keine Wärmeverluste auftreten. Davon abgesehen erfordern Selbstentzündlichkeit und Giftigkeit des  $\text{PH}_3$  besondere Vorkehrungen. Man entschied sich aus diesen Gründen für die direkte Messung der beim Anlagern von  $\text{PH}_3$  an die Halogenide freiwerdenden Wärme. Man hat bei diesem Verfahren auch den Vorteil, daß man keine besonders hohen Anforderungen an die Genauigkeit der Messungen zu stellen braucht, weil die gesuchte Wärmetönung unmittelbar erhalten wird und nicht als Differenz zweier größerer Zahlen. Voraussetzung für das Gelingen der direkten Messung ist allerdings genügend schneller Ablauf der Reaktion zwischen Halogenid und  $\text{PH}_3$ . Von den untersuchten Halogeniden nimmt bei Zimmertemperatur nur  $\text{TiCl}_4$  mit ausreichender Ge-

<sup>1)</sup> Abhandlung I: R. HÖLTJE, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 241; Abhandlung II: R. HÖLTJE u. F. MEYER, Z. anorg. u. allg. Chem. **197** (1931), 93.

schwindigkeit  $\text{PH}_3$  auf. Die Aluminiumhalogenide absorbieren das Gas erst oberhalb  $+60^\circ$  lebhaft. Andererseits muß die Bildung des Zinnchloridphosphins unterhalb  $-15^\circ$  erfolgen, weil sonst  $\text{SnCl}_4$  teilweise reduziert wird. Infolgedessen mußte das Kalorimeter so eingerichtet werden, daß es für Messungen oberhalb und unterhalb der Zimmertemperatur brauchbar war.

Man wählte eine ähnliche Anordnung, wie sie W. A. ROTH und P. CHALL für die Messung von Lösungswärmen bei  $+50^\circ$  benutzten.<sup>1)</sup> Als Kalorimetergefäß diente ein dünnwandiges Becherglas ( $300\text{ cm}^3$ ), das mit einem guten Korkstopfen verschlossen war. Das Glas stand auf Korkspitzen in einem Kupferbecher von 5 mm Wandstärke (Gewicht 2 kg). Dieser wiederum befand sich, von Korkschnitten gehalten, in einer Büchse aus Zinkblech. Letztere stand in einem Aluminiumtopf, der 7 Liter Wasser enthielt. Als Deckel für den Wasserbehälter diente eine gut schließende Aluminiumplatte mit kreisförmigem Ausschnitt in der Mitte. Das ganze Kalorimeter wurde von einer Asbestscheibe, auf die eine starke Korkplatte geklebt war, bedeckt. Durch einen kleinen Brenner mit Reguliereinrichtung ließ sich das Kalorimeter bis auf  $80^\circ$  heizen. Die Temperatur des Wassermantels blieb während einer Messung auf  $0,1^\circ$  konstant. Zum Arbeiten unter  $0^\circ$  füllte man den Wasserbehälter mit einer Eis-Kochsalzmischung.<sup>2)</sup>

Der Korkstopfen des inneren Kalorimetergefäßes enthielt 4 Bohrungen. Durch diese führten: 1. das Reaktionsgefäß. Dieses war ein unten erweitertes Glasrohr mit flachem Boden, das durch einen Glashahn verschlossen wurde. Das Rohr war im oberen Teil als Kapillare ausgebildet, um den schädlichen Raum klein zu machen. Mit einem Normalschliff konnte das Gerät an ein Tensieudiometer angesetzt werden. Zum Einfüllen der Halogenide diente ein seitlicher Ansatz, der nach Beschickung zugeschmolzen wurde. 2. Der Rührer. Er bestand aus Glas und wurde durch ein im Kork befestigtes Glasrohr geführt (Antrieb elektrisch). 3. Das Thermometer. Man benutzte ein in  $1/100^\circ$  geteiltes, sorgfältig auskalibriertes Beckmannthermometer. Abgelesen wurde mit Fernrohr (Ablesegenauigkeit  $1/1000^\circ$ , elektrischer Klopfer). 4. Der Heizwiderstand für elektrische Eichung. Dieser wurde nach den Angaben v. WARTENBERG's und SCHÜTZA's<sup>3)</sup> gebaut. Der Heizdraht bestand aus Manganin und hatte einen Widerstand von 10,28 Ohm.<sup>4)</sup> Zur Messung der Coulomb dienten zwei hintereinander geschaltete Silbervoltmeter nach v. WARTENBERG und SCHÜTZA.<sup>5)</sup> Größere Differenzen als 0,2 mg Ag zwischen beiden Voltametern wurden nicht beobachtet. Die Zeit des Heizens wurde mit einer guten Taschenuhr gemessen. Man heizte 4—6 Minuten (Stromstärke etwa 0,5 Amp.). Der Wasserwert des Kalorimeters war annähernd 200 g. Man wählte ihn so klein, um genügende Temperaturerhöhung zu bekommen.

<sup>1)</sup> W. A. ROTH u. P. CHALL, Z. Elektrochem. **34** (1928), 185.

<sup>2)</sup> Man ersetzte dann das Wasser im inneren Kalorimetergefäß durch verdünnten Alkohol.

<sup>3)</sup> H. v. WARTENBERG u. H. SCHÜTZA, Z. Elektrochem. **36** (1930), 256.

<sup>4)</sup> Für die genaue Ausmessung des Widerstandes bin ich Herrn Prof. Dr. BRION, Freiberg, zu großem Dank verpflichtet.

<sup>5)</sup> H. v. WARTENBERG u. H. SCHÜTZA, Z. Elektrochem. **36** (1930), 254.



## Die Messungen

Die reinen Halogenide wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit im Reaktionsgefäß eingewogen. Danach wurde das Gefäß in das Kalorimeter gebracht und an ein Tensieudiometer angesetzt, das mit  $\text{PH}_3$  gefüllt war. Nach Ingangsetzen des Rührers wartete man 30 Minuten bis zum Beginn der Messung. Die Vorperiode dauerte mindestens 10 Minuten. Abgelesen wurde jede Minute (Gang 0,001—0,003° pro Min.). Nach Öffnen des Hahnes zum Tensimeter setzte die Reaktion ein. Die Hauptperiode dauerte je nach der Reaktionsgeschwindigkeit 5—20 Minuten. Es war nicht möglich, so lange zu warten, bis das Halogenid mit  $\text{PH}_3$  gesättigt war. Im Verlauf der Anlagerung läßt die Reaktionsgeschwindigkeit sehr bald nach. Zuweilen wurden nur die ersten 20% der theoretischen  $\text{PH}_3$ -Menge genügend schnell gebunden. Man mußte deshalb die Reaktion unterbrechen, bevor sie vollständig war. Das kann unbedenklich geschehen, wenn das gebildete Phosphin mit dem im Bodenkörper noch vorhandenen Halogenid keine Lösung bildet. In einigen Fällen konnte man aus den früher gewonnenen Isothermen auf die Nichtexistenz von Lösungen bzw. Mischkristallen schließen. Wo das nicht möglich war, überzeugte man sich durch Variieren der angelagerten  $\text{PH}_3$ -Menge davon, daß die Bildungswärme nur von der Menge des gebundenen  $\text{PH}_3$  und nicht vom Verhältnis  $\text{PH}_3$ :Halogenid abhing. Die Nachperiode dauerte 6 bis 10 Minuten. Die Berechnung der durch die Reaktion bewirkten Temperaturerhöhung geschah nach W. BILTZ und G. HOHORST.<sup>1)</sup> Da bei den meisten Messungen die Temperatur des einströmenden  $\text{PH}_3$  von der des Kalorimeters abwich, mußte eine Korrektur für die Erwärmung bzw. Abkühlung des Gases auf die Kalorimetertemperatur an der gemessenen Wärmetönung angebracht werden. Die Korrektur betrug in ungünstigen Fällen bis zu 3% der Bildungswärme. Die vom Halogenid aufgenommene  $\text{PH}_3$ -Menge bestimmte man durch die Gewichtszunahme des Reaktionsgefäßes. Eine Kontrolle hatte man in der Ablesung am Tensieudiometer. Die elektrische Eichung des Kalorimeters wurde vor und nach jedem Versuch durchgeführt. Man benutzte dabei nach Möglichkeit dasselbe Intervall an der Skala des Beckmannthermometers wie bei der Messung der Reaktionswärme. Die beiden Eichungen differierten, wenn bei Zimmertemperatur gearbeitet wurde, um wenige Promille. Bei höheren

<sup>1)</sup> W. BILTZ u. G. HOHORST, Z. anorg. u. allg. Chem. **121** (1922), 1.

bzw. tieferen Temperaturen kamen Differenzen bis zu 8 Promille vor, doch waren sie meistens kleiner.

### Versuchsergebnisse

Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt. Die Wärmetönung  $U$  bezieht sich auf konstantes Volum.<sup>1)</sup>

Tabelle 1  
Versuchszahlen

Phosphin	Reakt.-Temp. ° C	Angew. Halogenid g	Absorb. PH <sub>3</sub> g	Bodenkörper Mol PH <sub>3</sub> pro Mol Hal.	Wasserwert g	$\Delta T$ Grad	Bildungswärme pro Mol PH <sub>3</sub> kcal
TiCl <sub>4</sub> ·PH <sub>3</sub> . . . .	+ 15	1,949	0,3186	0,91	196,1	0,856	17,95
		1,068	0,1110	0,58	200,6	0,293	18,03
		1,440	0,2282	0,88	195,3	0,607	17,70
		0,984	0,1731	0,98	196,2	0,465	17,95
		2,528	0,3957	0,87	195,8	1,075	18,12
		1,575	0,2383	0,84	195,8	0,647	18,11
TiCl <sub>4</sub> ·2PH <sub>3</sub> . . .	+ 15	1,160*	0,0632	1,36	196,2	0,107	10,6
		2,295	0,1006	1,28	196,1	0,151	10,0
		1,853	0,0510	1,18	195,8	0,081	10,6
		1,925	0,1779	1,59	194,5	0,267	9,9
		2,024	0,0952	1,30	194,5	0,147	10,2
TiBr <sub>4</sub> ·PH <sub>3</sub> . . . .	+ 32	2,776	0,2000	0,78	195,2	0,462	15,55
	+ 32	2,525	0,1628	0,70	187,6	0,389	15,30
	+ 31	4,120	0,3005	0,79	202,0	0,679	15,67
	+ 28	5,614	0,3727	0,72	196,2	0,844	15,25
TiBr <sub>4</sub> ·2PH <sub>3</sub> . . .	+ 40	3,036*	0,0461	1,17	192,0	0,077	11,3
	+ 34	4,505	0,0688	1,19	201,7	0,113	11,4
	+ 33	4,505	0,0668	1,18	201,7	0,106	11,1
	+ 30	6,137	0,0977	1,20	197,5	0,157	10,9
SnCl <sub>4</sub> ·1,5PH <sub>3</sub> .	− 16	2,464	0,1775	0,55	148,5	0,627	17,68
	− 17	2,585	0,1477	0,44	146,8	0,525	17,59
	− 18	4,291	0,3202	0,57	146,2	1,128	17,34
AlCl <sub>3</sub> ·PH <sub>3</sub> . . . . .	+ 58	1,814	0,1298	0,28	191,5	0,185	9,58
	+ 68	2,720	0,2234	0,32	193,4	0,298	9,11
	+ 59	3,601	0,0779	0,08	186,4	0,110	9,29
	+ 64	2,328	0,1207	0,20	185,0	0,176	9,51
	+ 68	3,464	0,1957	0,22	203,8	0,250	9,33
AlBr <sub>3</sub> ·PH <sub>3</sub> . . . .	+ 65	3,622	0,2619	0,57	196,2	0,518	13,56
	+ 63	3,740	0,2374	0,50	197,6	0,458	13,37
	+ 63	2,550	0,1759	0,54	198,7	0,358	14,09
	+ 61	3,625	0,2107	0,46	223,8	0,372	13,78

\*) Monophosphin.

<sup>1)</sup> Während der PH<sub>3</sub>-Anlagerung verringert sich das Tensimetervolum dadurch etwas, daß das Quecksilber im Manometer seinen Stand verändert. Die hierdurch bedingte Volumarbeit war, wie eine Überschlagsrechnung zeigte, völlig zu vernachlässigen.



Besonders ungünstige Verhältnisse lagen bei den Diphosphinen von  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{TiBr}_4$  vor. Man ging hier von den Monophosphinen aus. Diese binden das zweite Mol  $\text{PH}_3$  nur langsam. Deshalb mußte man sich mit Temperaturerhöhungen von  $0,1\text{--}0,3^\circ$  begnügen und mit entsprechend geringerer Genauigkeit. Die Bildungswärme des Zinnbromidphosphins konnte nicht gemessen werden, weil die Anlagerung bei allen in Frage kommenden Temperaturen zu langsam verlief.

Aluminiumjodid nimmt erst oberhalb  $100^\circ$   $\text{PH}_3$  auf und auch dann langsam. Doch liegen für  $\text{AlJ}_3 \cdot \text{PH}_3$  genauere Messungen des Dissoziationsdruckes vor (11 Wertepaare von  $p$  und  $t$ )<sup>1)</sup>, aus denen die Bildungswärme berechnet werden kann. Auch an  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{PH}_3$  wurden früher einige Druckmessungen ausgeführt. Doch sind die Werte infolge langsamer Gleichgewichtseinstellung weniger genau, so daß sich aus ihnen nur ein roher Kontrollwert für die kalorimetrische Messung gewinnen läßt. Zur Auswertung der Tensionsmessungen diene die aus der Reaktionsisochore folgende Beziehung<sup>2)</sup>:

$$Q = - R \cdot 2,303 \cdot \frac{\Delta \log p}{\Delta 1/T}.$$

Bei  $\text{AlJ}_3 \cdot \text{PH}_3$  lagen die  $(\log p - 1/T)$ -Werte recht genau auf einer Geraden, beim Chlorid infolge der geringeren Meßgenauigkeit weniger gut. Der Wert für das Chlorid ist deshalb nur auf  $10\%$  genau<sup>3)</sup> (vgl. Tabelle 2).

Die folgende Tabelle 2 enthält die aus den Zahlen der Tabelle 1 abgeleiteten wahrscheinlichsten Werte für die Bildungswärmen der

Tabelle 2  
Bildungswärme der Phosphine  
für konstanten Druck, in kcal pro Mol  $\text{PH}_3$

		kalorimetr.	tensimetr.		
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{PH}_3$	. . . . .	$9,9 \pm 0,2$	$9,2 \pm 1,0$		
$\text{AlBr}_3 \cdot \text{PH}_3$	. . . . .	$14,3 \pm 0,3$	—		
$\text{AlJ}_3 \cdot \text{PH}_3$	. . . . .	—	$14,7 \pm 0,1$		
$\text{SnCl}_4 \cdot 1,5 \text{PH}_3$	. . . . .	$15,9 \pm 0,2$	—		
$\text{TiCl}_4 \cdot \text{PH}_3$	. . . . .	$16,4 \pm 0,1$	$10,8 \pm 0,3$	$Q'$	$Q^4)$
$\text{TiBr}_4 \cdot \text{PH}_3$	. . . . .	$16,0 \pm 0,2$	$11,8 \pm 0,3$		

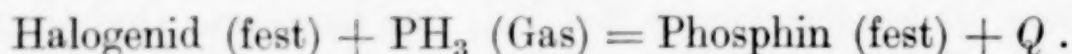
<sup>1)</sup> Abhandlung II, S. 99.

<sup>2)</sup> Auf eine Berechnung nach der NERNST'schen Näherungsgleichung verzichtete man, weil für die erfolgreiche Anwendung in Fällen wie dem vorliegenden ein größeres Versuchsmaterial wünschenswert ist (vgl. dazu W. BILTZ u. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. **109** (1920), 111].

<sup>3)</sup> Bei  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{PH}_3$  konnten mit Hilfe des Tensimeters keine Dissoziationsdrucke gemessen werden, da bei den in Frage kommenden Temperaturen auch das reine  $\text{AlBr}_3$  bereits flüchtig ist.

<sup>4)</sup> Die Bezeichnungsweise  $Q'$  (Teilbildungswärme) und  $Q$  (Gesamtbildungswärme) entspricht der von W. BILTZ eingeführten.  $Q'$  bezieht sich auf die Reaktion Monophosphin (fest) +  $\text{PH}_3$  (Gas) = Diphosphin (fest),  $Q$  gilt für den Vorgang  $\frac{1}{2}$  Halogenid (fest) +  $\text{PH}_3$  (Gas) =  $\frac{1}{2}$  Diphosphin (fest).

Phosphine, umgerechnet auf konstanten Druck<sup>1)</sup> und bezogen auf die Reaktion:



Da die Chloride von Zinn und Titan in flüssiger Form zur Messung verwendet wurden und während der  $\text{PH}_3$ -Aufnahme in die feste Form übergangen, ist von der Wärmetönung die Schmelzwärme der Chloride (für  $\text{SnCl}_4$  2,19, für  $\text{TiCl}_4$  2,23 kcal) abgezogen.

#### Beurteilung der Ergebnisse

W. KLEMM<sup>2)</sup> hat für die von ihm und seinen Mitarbeitern eingehend untersuchten Monamine der Aluminiumhalogenide ein Modell aufgestellt, wonach das Al-Ion im Schwerpunkt einer dreiseitigen Pyramide liegt, die von den drei Halogenionen als Basis und dem  $\text{NH}_3$ -Molekül als Spitze gebildet wird. Dieses Modell trifft sicher auch für die Monophosphine im wesentlichen zu.<sup>3)</sup> Daß die Phosphine der Al-Halogenide Molekülgitter bilden, wurde bereits früher aus den Schmelzpunkten gefolgert.<sup>4)</sup> Man sollte daher ein Ansteigen der Bildungswärmen mit fallendem Radius des Halogens erwarten, wie es von KLEMM bei den Monamminen beobachtet und gedeutet wurde. Um die drei Phosphine daraufhin prüfen zu können, hat man zunächst den Wert für  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{PH}_3$  auf die hypothetische Molekülgitterform des  $\text{AlCl}_3$  zu beziehen (Näheres vgl. bei KLEMM). Die Umwandlungswärme  $\text{AlCl}_3$  (Ionengitter)  $\rightarrow$   $\text{AlCl}_3$  (Molekülgitter) schätzt W. FISCHER<sup>5)</sup> auf 6—7 kcal. Vergrößert man die Bildungswärme von  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{PH}_3$  um diesen Betrag, so liegt sie mit 16—17 kcal tatsächlich über derjenigen des Bromids. Beim Übergang vom Bromid zum Jodid findet dagegen die erwartete Abnahme der Bildungswärme nicht mehr statt. Bei der Beurteilung dieses Ergebnisses ist zu berücksichtigen, daß die modellmäßigen Betrachtungen nur für isolierte Moleküle (gasförmig bzw. gelöst) gelten, die hier angegebenen Bildungswärmen sich aber auf den kristallisierten Zustand beziehen. Diese Bildungswärmen werden daher durch alle im Gitter auftretenden Kräfte beeinflußt. Da die Einflüsse der

<sup>1)</sup> Zur Umrechnung wurden die U-Werte um 0,6 kcal vergrößert.

<sup>2)</sup> W. KLEMM, E. CLAUSEN u. H. JACOBI, Z. anorg. u. allg. Chem. **200** (1931), 376.

<sup>3)</sup> Die Strukturen von Molekülverbindungen des  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{TiCl}_4$  diskutieren H. ULICH, E. HERTEL u. W. NESPITAL, Z. phys. Chem. B **17** (1932), 43.

<sup>4)</sup> Abhandlung II, S. 102.

<sup>5)</sup> W. FISCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. **200** (1931), 340.



Nachbarmoleküle im einzelnen schwer zu übersehen sind, sei hier von einer näheren Erörterung des Ganges der Bildungswärmen abgesehen.

Auch bei den Monophosphinen von  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{TiBr}_4$  ist die Abnahme der Bildungswärme vom Chlorid zum Bromid nicht so groß, wie für typische Anlagerungsverbindungen zu erwarten wäre. Die Diphosphine zeigen deutlich das für Einlagerungsverbindungen charakteristische Anwachsen der Stabilität mit zunehmendem Halogenradius. Dieser Sachverhalt legt die Vermutung nahe, daß in den Monoverbindungen vielleicht schon erste Übergangsformen zu Einlagerungskomplexen vorliegen.

Interessant ist ein Vergleich zwischen der Bildungswärme der Phosphine ( $Q_P$ ) und der entsprechenden Thiohydrate ( $Q_T$ ). Die folgende Zusammenstellung zeigt die Differenzen  $Q_P - Q_T$ , die unter Benutzung der Werte von BILTZ und KEUNECKE (l. c.) berechnet wurden.

Tabelle 3  
Differenz  $Q_P - Q_T$  in kcal

			$Q_{P'} - Q_{T'}^{1)}$		
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{X}$	0,7	$\text{TiCl}_4 \cdot \text{X}$	7,5	$\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{X}$	3,3
$\text{AlBr}_3 \cdot \text{X}$	5,6	$\text{TiBr}_4 \cdot \text{X}$	7,4	$\text{TiBr}_4 \cdot 2\text{X}$	4,6
$\text{AlJ}_3 \cdot \text{X}^2)$	ca. 5,5				

Daß die Bildungswärme der Phosphine in allen Fällen die der Thiohydrate übertrifft, war nach den früheren Tensionsmessungen zu erwarten. Die bei dem kleinen Eigenmoment des  $\text{PH}_3$  auffallende Stabilität der Phosphine wurde mit der größeren Polarisierbarkeit des  $\text{PH}_3$  gegenüber  $\text{H}_2\text{S}$  erklärt.<sup>3)</sup> Trifft diese Erklärung zu, so müssen die Differenzen  $Q_P - Q_T$  um so größer werden, je stärker polarisierend das Zentralion wirkt. Sie müssen z. B. bei dem vierwertigen Titan höhere Beträge erreichen als bei dem dreiwertigen Aluminium. Ein Blick auf Tabelle 3 lehrt, daß diese Forderung für die vergleichbaren Monoverbindungen zutrifft. Weiter erkennt man, daß bei den Dikomplexen des Titans die Unterschiede in den Bildungswärmen kleiner sind als bei den Monokomplexen. Dies war deshalb zu erwarten, weil nach den Bildungswärmen das zweite Molekül viel weniger fest gebunden wird als das erste. Infolgedessen

<sup>1)</sup> Anm. 4, S. 245.

<sup>2)</sup>  $\text{AlJ}_3$  bildet kein Monothiohydrat, wohl aber ein Dithiohydrat mit der Bildungswärme 9,1 kcal. Man setzte für das hypothetische  $\text{AlJ}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$   $Q_T \sim 9$  kcal.

<sup>3)</sup> Näheres Abhandlung II, S. 100.

wird auch die Polarisierung, deren Ausmaß nach dem Gesagten für  $Q_P - Q_T$  bestimmend ist, beim zweiten Molekül einen geringeren Betrag erreichen.<sup>1)</sup>

#### Zusammenfassung

Die Bildungswärme der Phosphine von Halogeniden des Ti, Sn und Al wird kalorimetrisch gemessen durch direkte Bestimmung der bei der Reaktion Halogenid +  $\text{PH}_3 = \text{Phosphin}$  frei werdenden Wärme. Das Kalorimeter ist so eingerichtet, daß es für Messungen zwischen  $-20^\circ$  und  $+70^\circ$  geeignet ist. Die erhaltenen Bildungswärmen werden miteinander und mit denen der Thiohydrate verglichen. Die Phosphine sind in allen Fällen stabiler als die entsprechenden Thiohydrate. Der Unterschied zwischen beiden Stoffklassen ist um so größer, je stärker polarisierend das Kation des Halogenids wirkt.

Herrn Geheimrat Prof. Dr. O. BRUNCK bin ich für die Bereitstellung der Institutsmittel zu größtem Dank verpflichtet.

<sup>1)</sup> Zum Teil ähnliche Verhältnisse fanden A. SIMON und H. KIMMERLE [Z. anorg. u. allg. Chem. **202** (1931), 385] bei ihren Untersuchungen über die Komplexverbindungen der Lithiumhalogenide mit verschiedenen Aminen. Diese Autoren diskutieren den Einfluß der Polarisierbarkeit des Dipolmoleküls auf die Stabilität des Komplexes eingehend. Sie berücksichtigen auch die polarisierende Wirkung der Halogenionen.

**Freiberg Sa.,** *Chemisches Laboratorium der Bergakademie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 29. September 1932.



**Aktive Oxyde. LV.<sup>1)</sup>****Die Entwässerung von Hydrogelen in Gegenwart verschiedener Gase**

Von GUSTAV F. HÜTTIG und KURT STRIAL

Mit 1 Figur im Text

**I. Problemstellung**

Werden Hydrogele oder Hydrate von Metalloxyden bei nicht zu hohen Temperaturen entwässert, so erhält man die Oxyde in einem verhältnismäßig reaktiven und auch katalytisch wirksamen Zustand. Nach unseren bisherigen Erfahrungen über die Entwässerung fester Stoffe durch Zersetzung oder durch Aufbau war zu erwarten, daß die Art der katalytischen Wirksamkeit der durch Entwässerung entstandenen Metalloxyde im hohen Maße abhängig ist von der chemischen Beschaffenheit des Gases, das während der Entwässerung auf dem Bodenkörper lastet.<sup>2)</sup> Wir haben ein Chrom(III)-hydroxydgel von stets der gleichen Vorgeschichte unter stets gleichen Verhältnissen durch Überleiten eines trockenen Gasstromes entwässert. Variiert wurde lediglich das zum Trocknen verwendete Gas bzw. Dampf. Wir haben zu diesem Zwecke verwendet: Stickstoff, Wasserstoff, Luft, Äthylalkohol und Methanol. Die hierbei entstandenen Entwässerungsprodukte unterscheiden sich untereinander tatsächlich weitgehend durch die Art ihrer katalytischen Wirksamkeit; als Katalysatoren des Methanolzerfalles geben sie nicht nur verschiedene absolute Umsatzmengen, sondern es ist auch das Mengenverhältnis der einzelnen Reaktionsprodukte sehr verschieden. Ferner hat H. KITTEL festgestellt, daß auch die magnetische Suszeptibilität des Oxyds im hohen Maße abhängig ist von der chemischen Beschaffenheit des zum Trocknen verwendeten Gases, auch wenn

<sup>1)</sup> LIV.: G. F. HÜTTIG, A. MELLER u. E. LEHMANN, Z. phys. Chem. Abt. B. **19** (1932), 1.

<sup>2)</sup> Vgl. die vier letzten Absätze bei G. F. HÜTTIG, H. RADLER u. H. KITTEL, Z. Elektrochem. **38** (1932), 448f., über die Stabilisierung von Zwischenstufen als Folge von Gassorptionen und die dort zitierte Literatur.

man Präparate des gleichen Wassergehaltes vergleicht. Schließlich war es auffallend, daß der Wassergehalt, der durch diese Trocknung nicht mehr entfernt werden konnte, für jedes zur Trocknung verwendete Gas einen charakteristischen und gut reproduzierbaren Wert darstellte. In ähnlicher Weise stellten sich die einzelnen Präparate auf charakteristische, aber untereinander verschiedene Wasserwerte ein, nachdem diese Präparate als Katalysatoren des Methanolzerfalles in Verwendung gestanden haben. Dieser letztere charakteristische Wassergehalt lag bei den verschiedenen Präparaten in den Grenzen 1 bis 15%  $\text{H}_2\text{O}$ . Bei der obigen Aufzählung der zum Trocknen verwendeten Gase ist diese Auswirkung auf den Wassergehalt nach der Katalyse dadurch berücksichtigt, daß eine Reihung im Sinne eines steigenden Wassergehaltes der resultierenden Präparate eingehalten wurde.

Eine eingehende Mitteilung der katalytischen und magnetischen Ergebnisse und deren Deutung erübrigt sich insoweit, als nicht eine Reihe einfacher Vorfragen gelöst ist. Im Nachfolgenden wird zunächst nur der Verlauf der Entwässerung verschiedener Hydrogele untersucht, wenn über dieselben verschiedene Gase geleitet werden und hierbei die Temperatur, die Strömungsgeschwindigkeit und der Partialdruck des Wassers immer auf dem gleichen konstanten Wert gehalten wird.

## 2. Die untersuchten Präparate

Das Chrom(III)hydroxydgel wurde dargestellt, indem eine Lösung von 200 g Chrom(III)nitrat (KAHLBAUM) in 2000  $\text{cm}^3$  Wasser zum Sieden erhitzt und mit einer konzentrierten Ammoniaklösung mit geringem Überschuß gefällt wurde. Nach dem Abkühlen wurde auf 5000  $\text{cm}^3$  aufgefüllt und der Niederschlag in 2 Anteilen mit je 30 Liter Wasser dekantiert. Nachdem der Niederschlag auf einer Nutsche abgesaugt war, wurde er während 8 Stunden bei etwa 110–120° getrocknet. Zu Beginn der Untersuchung entspricht er einer Zusammensetzung  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 8,4\text{H}_2\text{O}$ , und besteht aus einzelnen trockenen Brocken.

Das Zirkonoxydhydrat ist von HÜTTIG, MAGIERKIEWICZ und FICHMANN<sup>1)</sup> durch Fällung von Zirkonoxychlorid mit Ammoniak dargestellt worden. Zwischen der Herstellung und der vorliegenden Untersuchung lagerte das Präparat von der Zusammensetzung  $\text{ZrO}_2 \cdot 11,6\text{H}_2\text{O}$  während 3½ Jahren in Glasröhren eingeschmolzen.

Das Thoroxydhydrat ist nach der Arbeitsvorschrift von HÜTTIG, MAGIERKIEWICZ und FICHMANN (l. c.), jedoch in etwas vereinfachter Ausführung, durch Fällung von Thoriumnitrat mit Ammoniak dargestellt worden. Zu Beginn der Untersuchung war dieses Präparat etwa 14 Tage alt und seine Zusammensetzung entsprach der Formel  $\text{ThO}_2 \cdot 5,0\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1)</sup> Arbeitsvorschrift bei G. F. HÜTTIG, S. MAGIERKIEWICZ u. I. FICHMANN, Z. phys. Chem. Abt. A. 141 (1929), 4f.



Die isobaren Entwässerungskurven von Präparaten, welche den obigen gleich oder ähnlich sind, sind bestens bekannt. In bezug auf das System  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$  liegen die Ergebnisse von SIMON, FISCHER u. SCHMIDT<sup>1)</sup> vor, in bezug auf die Systeme  $\text{ZrO}_2/\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{ThO}_2/\text{H}_2\text{O}$  diejenigen von HÜTTIG, MAGIERKIEWICZ und FICHMANN (l. c., S. 16—21).

### 3. Die experimentelle Anordnung

Etwa 5 g des zu entwässernden Gels wurden in ein schmales, unten geschlossenes Rohr aus schwer schmelzbarem Jenaer Glas eingewogen. Die obere Öffnung war durch einen eingeschliffenen Glasstopfen verschließbar, durch dessen Drehung der Durchtritt des Gasstromes durch das Gefäß geöffnet oder geschlossen werden konnte. Ähnlich wie bei einer Gaswaschflasche erfolgte der Eintritt des Gases auf dem Wege durch ein langes Glasrohr an dem Boden des Gefäßes, durchströmte dann die eingewogene Substanz von unten nach oben, um dort das Gefäß wieder zu verlassen. Das Gefäß war vertikal in einen elektrischen Ofen eingesenkt, so daß die untere Hälfte mit der Einwaage in der Bohrung eines auf konstante Temperatur angeheizten und gut isolierten Metallblockes lag. Die in bestimmten Zeitabständen durchgeführten Wägungen des während der Wägung verschlossenen Gefäßes zeigten das Fortschreiten der Entwässerung an. Das Gefäß samt Füllung wog etwa 40 g. Die konstante Versuchstemperatur war bei einigen Versuchsreihen 150°, bei einigen anderen 300°.

Bei den verschiedenen Versuchsreihen wurde die Entwässerung der Einwaage durch Überleiten von verschiedenen Gasen bzw. Dämpfen durchgeführt, und zwar kam Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Methanol und Ammoniak zur Anwendung. Bei allen Versuchsreihen betrug die Durchströmungsgeschwindigkeit 4 Liter Gas pro Stunde, und der Partialdruck des Wasserdampfes war bei dem Eintritt in das Entwässerungsgefäß immer 7,6 mm.

Bei den Versuchen mit Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff wurde die konstante Durchströmungsgeschwindigkeit erzielt, indem das Gas aus einem großen Vorratsgefäß durch einfließendes Wasser in die Apparatur gedrückt und die Zuflußgeschwindigkeit des Wassers auf den gewünschten Wert eingestellt wurde. Nachdem das Gas einige, der chemischen Reinigung dienende Anordnungen passiert hatte, durchströmte es in sehr feinen Bläschen (Jenaer Waschflasche mit Glasfritte) eine Schwefelsäure vom Wasserdampfpartialdruck = 7,6 mm; diesen Wasserdampfdruck hat bei 20° eine Schwefelsäure mit 46,8%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .<sup>2)</sup> Von hier aus wurde das Gas durch das oben beschriebene Gefäß mit dem eingewogenen Oxydhydrat geleitet.

Bei den Versuchen mit Methanol tropfte das Methanol mit einem Gehalt von 1% Wasser mit der verlangten Geschwindigkeit in einen auf etwa 100° angeheizten Erlenmeyerkolben; die entstehenden Dämpfe wurden in elektrisch angeheizten Glasröhren direkt in das Trocknungsgefäß geleitet.

Die Versuchsanordnungen, bei denen Ammoniakgas mit definiertem Wassergehalt verwendet werden sollte, stießen bei der praktischen Ausführung auf erhebliche Schwierigkeiten. Schließlich bewährte sich die folgende Anordnung, bei

<sup>1)</sup> A. SIMON, O. FISCHER u. TH. SCHMIDT, Z. anorg. u. allg. Chem. 185 (1929), 107.

<sup>2)</sup> Vgl. die Tabellen bei G. F. HÜTTIG u. K. TOISCHER, Kolloidchem. Beih. 31 (1930), 348f (Tabelle 1).

welcher ein aus gleichen Volumteilen Ammoniak und Stickstoff gemischtes Gas mit dem Partialwasserdampfdruck = 7,6 mm dem Trocknungsgefäß zugeführt wurde. Dem Trocknungsgefäß mit der eingewogenen Substanz wurde unmittelbar ein Gasmischungskolben vorgeschaltet. In diesen strömte gleichzeitig Stickstoff und Ammoniakgas ein, jedes mit einer Geschwindigkeit von 2 Liter pro Stunde. Die Gasgeschwindigkeiten wurden mit Hilfe von geeichten, vor dem Eintritt in den Mischungskolben geschalteten Kapometern einreguliert. Als Kapometerflüssigkeit diente bei dem Stickstoffstrom eine 20%ige Schwefelsäure, bei dem Ammoniakgas wurde Glycerin verwendet. Beide Gase wurden direkt den Stahlflaschen entnommen, und nach erfolgter chemischer Reinigung passierte der Stickstoff vor Eintritt in das Kapometer und den Mischungskolben in der gleichen Anordnung wie früher eine Schwefelsäure mit dem Partialdampfdruck des Wassers = 15,2 mm (das ist bei 20° eine Schwefelsäure mit 20,0%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), wohingegen das Ammoniakgas über Calciumoxyd scharf getrocknet wurde.

Zu Ende einer jeden Versuchsreihe wurde der Wassergehalt des Präparates auch durch eine Glühverlustbestimmung kontrolliert. Überdies wurde in einzelnen Fällen durch vollständige Analysen festgestellt, daß die während der Trocknung

vom Bodenkörper sorbierten Mengen Ammoniak oder Methanol die Wägewerte nicht nennenswert beeinflussen. In dem ungünstigsten Fall — nämlich bei der Trocknung des Zirkonoxhydhydrats im 50%igen Ammoniakstrom bei 150° — betrug der Glühverlust des Endproduktes 10,0%, wovon 9,4% auf Wasser und nur 0,6% auf Ammoniak entfielen.

#### 4. Die Ergebnisse

sind in der Fig. 1 wiedergegeben. Die Messungen an den Systemen  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$  (Fig. 1a) und  $\text{ThO}_2/\text{H}_2\text{O}$  (Fig. 1c) sind bei 300°, diejenigen an dem System  $\text{ZrO}_2/\text{H}_2\text{O}$  (Fig. 1b) bei 150° ausgeführt. Auf der Ordinatenachse ist die Anzahl Mole  $\text{H}_2\text{O}$  pro 1 Mol Metalloxyd aufgetragen, welche nach der seit Versuchsbeginn verstrichenen und auf der Abszissenachse aufgetragenen Zeit im Bodenkörper noch enthalten

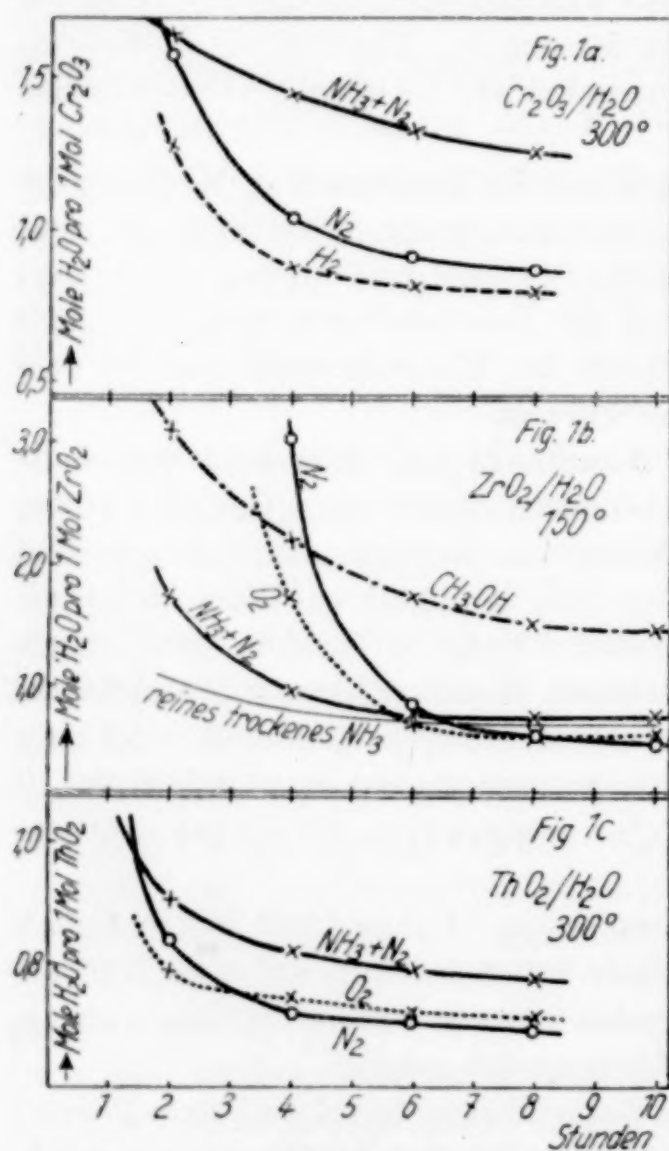


Fig. 1

waren. Die Kurven sind mit der Formel desjenigen Gases bezeichnet, mit welchem die Entwässerung bei der zugehörigen Versuchsreihe durchgeführt wurde.



### 5. Diskussion der Ergebnisse und Theorie

Bei jedem der von uns untersuchten Gele wurde festgestellt, daß unter sonst gleichen Verhältnissen die ersten Anteile Wasser sehr rasch bei Gegenwart von Ammoniakgas, hingegen viel langsamer bei Gegenwart von Stickstoff ausgetrieben werden. Verallgemeinert man die Ergebnisse der nur bei  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{ThO}_2/\text{H}_2\text{O}$  durchgeführten Versuchsreihen, so erhält man hier für den Einfluß der Gase auf die Entwässerungsgeschwindigkeit, die folgende, nach fallender Geschwindigkeit geordnete Reihung: Ammoniak und Methanol und dann in einem großen Abstand Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff.

Nahezu das gerade Gegenteil trifft für die Entfernung der letzten Wasseranteile zu. Hier erfolgt die Entwässerung am raschesten in Gegenwart von Wasserstoff und Stickstoff, etwas langsamer bei Sauerstoff und am langsamsten bei Ammoniak und Methanol. Hierbei ist zu beachten, daß sich für jedes dieser Gase der Wassergehalt des Bodenkörpers schließlich auf einen Betrag einstellt, der sich dann mit der Zeit kaum mehr merklich ändert. Trotzdem also z. B. die Entwässerung in Gegenwart von Ammoniak in den ersten Stunden zu Bodenkörpern mit geringerem Wassergehalt führt, als dies etwa in Gegenwart von reinem Stickstoff der Fall ist, kehrt sich doch diese Sachlage während des weiteren Verlaufes in das Gegenteil um, indem die bei Gegenwart von Ammoniak geleitete Entwässerung bei einem Bodenkörper mit dem höheren Wassergehalt praktisch zum Stillstand kommt. Beachtenswert ist ferner, daß dieser endgültige, mit der Zeit praktisch nicht mehr sich ändernde Wassergehalt des Bodenkörpers bei Anwesenheit von reinem trockenem Ammoniak nahezu ebenso groß ist wie bei der Anwesenheit eines Gasgemisches, bestehend aus 49,5%  $\text{NH}_3$ , 49,5%  $\text{N}_2$  und 1%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Der Einfluß der Anwesenheit eines Gases auf die Geschwindigkeit des Verdampfens oder Verflüchtigens eines Stoffes ist bereits in vielen anderen Fällen beobachtet worden. So z. B. ist geschmolzenes Silber in Gegenwart von Stickstoff oder Schwefelwasserstoffgas nicht nachweisbar flüchtig, hingegen merklich flüchtig bei Anwesenheit von Sauerstoff<sup>1)</sup>; ebenso ist bei vielen organischen Substanzen die

<sup>1)</sup> Wir verdanken diesen Hinweis Herrn Geh. Rat G. TAMMANN (Göttingen). Ferner verdanken wir Herrn Prof. W. BILTZ (Hannover) den Hinweis auf die thermodynamische Behandlung dieser Erscheinung durch H. v. WARTENBERG, Z. Elektrochem. 19 (1913), 489, sowie auf den von W. BILTZ, W. FISCHER u. R. JUZA, Z. anorg. u. allg. Chem. 176 (1928), 130, studierten pneumatolytischen Goldtransport mit Hilfe von Chlor und die Zusammenstellung der Literatur über diese und ähnliche Erscheinungen.

Erhöhung der Verflüchtigungsgeschwindigkeit als Folge der Anwesenheit von Wasserdampf bestens bekannt („Destillieren mit Wasserdampf“). Die in solchen Fällen erreichte Verdampfungsgeschwindigkeit könnte sogar zuweilen größer sein als bei der Verdampfung im reinen Vakuum. Da das die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussende Gas in der Gesamtbilanz als Reaktionsteilnehmer nicht auftritt, müssen wir diese Gase als Katalysatoren des Verdampfungs- oder Sublimationsvorganges bezeichnen. Da solche Reaktionen, welche den Übergang eines Einkomponentensystems aus seinem kondensierten Zustand in die Dampfform darstellen, wohl sehr einfache Urreaktionen sind, welche ohne komplizierte Folge- und Nebenreaktionen verlaufen, und die auch an einer definierten Flüssigkeitsoberfläche und überdies ohne störende Einflüsse der Gefäßwandungen vollzogen werden können, dürften bei diesen Reaktionstypen die Zusammenhänge zwischen Katalysator und Reaktion — im Gegensatz zu den meisten übrigen katalytischen Vorgängen — verhältnismäßig klar zutage treten.

Wir haben vorhin festgestellt, daß die Geschwindigkeit, mit welcher die ersten Anteile Wasser aus unseren Gelen verdampfen, groß ist, wenn etwa Ammoniakgas oder Methanoldampf anwesend sind, hingegen ist sie klein, wenn Stickstoff, Wasserstoff oder selbst Sauerstoff zugegen sind. Bei den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen kann keines der genannten Gase mit dem Gel oder mit dem Wasserdampf eine chemische Verbindung in nachweisbarer Menge oder gar eine selbstständige stabile Phase bilden. Trotz dieser durchgehenden Unmöglichkeit, eine solche Hydratation zu realisieren, wird man sich doch nicht scheuen zu behaupten, daß auch hier das Ammoniakgas oder der Methanoldampf zu dem Wasserdampf eine größere Affinität hat, als etwa Stickstoff und Wasserstoff, und daß diese zu einer stabilen chemischen Verbindung nicht ausreichende, aber dennoch vorhandene Affinität die Wassermoleküle aus dem Gel in die Gasphase zieht („aktiviert“) und so deren Verdampfungsgeschwindigkeit beschleunigt. Allgemein wird man wohl behaupten dürfen, daß das Gas mit der größeren Affinität zu der verdampfenden Komponente auch der bessere positive Katalysator des Verdampfungsvorganges sein muß.

Die größere Affinität des Ammoniaks und Methanols (im Gegensatz zu Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff) gegenüber Wasserdampf, oder des Sauerstoffes (im Gegensatz zu Stickstoff und Schwefelwasserstoff) gegenüber geschmolzenem Silber, schließen wir daraus, daß



es bei diesen Gasen unter anderen äußeren Umständen möglich ist, mit der verdampfenden Komponente stabile chemische Verbindungen oder homogene Phasen zu erhalten ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , Lösungen von Methanol und Wasser in unbegrenzter Mischbarkeit,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ). Wenn bei den von uns eingehaltenen Bedingungen sich keine dieser Additionsreaktionen vollziehen, so bedeutet dies, daß hier allen diesen Reaktionen negative Affinitätswerte zukommen, deren Größe jedoch untereinander verschieden ist. Die Additionsreaktionen zwischen Ammoniak und Wasser werden hier einen von Null weniger verschiedenen Affinitätswert haben als etwa die Additionsreaktion zwischen Stickstoff und Wasser. Für die Reaktionen, deren Verlauf unter irgendeiner Bedingung realisiert werden kann, ist es möglich, aus den zugehörigen thermochemischen und thermischen Daten auch die Größe der negativen Affinität, für solche äußere Verhältnisse zu berechnen, unter denen die Reaktion nicht mehr freiwillig verläuft. Bedenkt man, daß einerseits die negative Affinität diejenige Arbeit bedeutet, die zumindest aufgewendet werden muß um die Reaktion durchzuführen, daß andererseits die „Aktivierungsenergie“ ein Maß für die energetische Auflockerung der reagierenden Substanz durch den Katalysator ist, so wird die nahe funktionelle Abhängigkeit dieser beiden Energiegrößen ersichtlich.<sup>1)</sup> Da die Aktivierungsenergie die Geschwindigkeit der Reaktion bestimmt, erscheint es aussichtsreich auch die zwischen Katalysator und reagierenden Substanz herrschende negative Affinität den kinetischen Fragen katalysierter Reaktionen, insbesondere der Katalyse einfacher Verdampfungsvorgänge dienstbar zu machen.<sup>2)</sup>

Bei Verdampfungs- und Sublimationsvorgängen innerhalb von Einkomponentensystemen bleibt die in den vorigen Absätzen dargelegte Sachlage während des ganzen Verlaufes in unveränderter Weise bestehen. Anders ist es bei den Zweikomponentensystemen, bei denen die flüchtige Komponente aus dem Bodenkörper in die Gasphase dissoziiert und die feste Komponente im ungebundenen Zustand im Bodenkörper zurückläßt. Ein anschauliches Bild für die Einflüsse, die in einem solchen Falle neu hinzukommen, geben unsere

<sup>1)</sup> Über eine Beziehung zwischen chemischer Affinität (in der Definition von DE DONDER) und der Aktivierungswärme vgl. P. VAN RYSSELBERGHE, Bull. Acad. Roy. Belg., Classe Sciences [5] 18, 170; Chem. Zbl. 1932, II, 163.

<sup>2)</sup> Über die Gleichheit der „Aktivierungswärme der Verdampfungsgeschwindigkeit“ und der Verdampfungswärme vgl. K. FISCHBECK u. K. SCHNAIDT, Z. Elektrochem. 38 (1932), 199.

Beobachtungen an den Hydrogelen. Alle von uns hier untersuchten Ausgangspräparate sind amorph. Der stabile Endzustand, in welchen die Präparate unter den von uns eingehaltenen Entwässerungsbedingungen übergehen, ist in allen Fällen das wasserfreie, kristallisierte Metalloxyd. Je langsamer dieser Kristallisationsprozeß vor sich geht, desto längere Zeit wird der Bodenkörper die Fähigkeit behalten, das Wasser fester zu binden. Der Übergang aus dem instabilen amorphen in den stabilen kristallisierten Zustand wird verlangsamt, wenn der Bodenkörper mit Gasen in Berührung steht, welche von den instabilen Formen des Bodenkörpers sorbiert werden.<sup>1)</sup> Dieselben Gase, welche durch eine relativ höhere Affinität zu Wasserdampf ausgezeichnet sind — nämlich Ammoniak und Methanol — sind hier auch diejenigen, die im Gegensatz zu Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, von den amorphen Metalloxyden relativ gut sorbiert werden. Ammoniak und in noch höherem Maße Methanol, stabilisieren den amorphen Zustand und ermöglichen dadurch den Bodenkörper, das Wasser fester und somit auch längere Zeit zu halten. Während also die Anwesenheit dieser beiden Gase die Verdampfungsgeschwindigkeit der ersten Wasseranteile (die nur in einer lockeren und dem freien ungebundenen Wasser ähnlichen Form vorliegen) vergleichsweise erhöht, wird durch sie als Folge einer Alterungsverzögerung<sup>2)</sup> die Verdampfungsgeschwindigkeit der letzten Wasseranteile (deren festere Bindung durch den amorphen Zustand des Bodenkörpers bedingt ist) relativ verlangsamt.

<sup>1)</sup> Das Prinzip der Stabilisierung chemischer Verbindungen durch energieliefernde Zusatzreaktionen ist in seiner Anwendung auf die Stabilisierung rasch vergänglicher Zustände durch Sorptionsvorgänge behandelt bei G. F. HÜTTIG, H. RADLER u. H. KITTEL, Z. Elektrochem. **38** (1932), 448f., die letzten 4 Absätze.

<sup>2)</sup> Hier speziellere Vorstellungen aus der Kapillaritätschemie einzuführen ist unzulässig, da für die hier in der Fig. 1 berücksichtigten Zustände das Wasser mit einer viel größeren Festigkeit gebunden ist, als sich selbst für Kapillaren von molekularem Durchmesser berechnen würde (vgl. HÜTTIG, MAGIERKIEWICZ u. FICHMANN, l. c., S. 32, Fig. 2).

**Prag**, Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Oktober 1932.



## Entwickelt sich Ammoniak beim Gefrieren von Meerwasser?

Von G. TAMMANN und H. J. ROCHA

Mit 6 Figuren im Text

R. WILDT<sup>1)</sup> hat im Jupiterspektrum die Absorptionsbanden des Ammoniaks nachweisen können. Wäre Ammoniakschnee auf dem Jupiter vorhanden, so berechnet sich für seine Oberflächentemperatur von  $-130^{\circ}$  der Ammoniakgehalt zu  $30 \text{ mg/cm}^2$ . Bei Gegenwart von Eis bildet sich aber das Monohydrat  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Wenn der Partialdruck über dem Monohydrat bei derselben Temperatur  $\frac{1}{3}$  des der Ammoniakkrystalle beträgt, so würde der Ammoniakgehalt auf der Jupiteroberfläche nur  $10 \text{ mg/cm}^2$  betragen.

Auf der Erde befindet sich die Hauptmenge des Ammoniaks gelöst im schwach alkalischen Meereswasser ( $p_{\text{H}}$  um 8). Das in der Luft enthaltene Ammoniak ist wohl hauptsächlich in Form von Salzstaub (Bicarbonat, Nitrit usw.) vorhanden. Es entsteht die Frage, ob beim Gefrieren des Meereswassers der Ammoniakgehalt der Luft wachsen kann.

### Die Änderung des Partialdruckes des Ammoniaks beim Gefrieren seiner wäßrigen Lösungen

Fig. 1 gibt das Zustandsdiagramm der Ammoniak-Wassergemische<sup>2)</sup> wieder. Auf der Kurve  $ae$  scheidet sich aus den Ammoniaklösungen Eis aus. Während der Eisausscheidung bewegt sich also die Konzentration mit abnehmender Temperatur auf der Kurve  $ae$ . Im eutektischen Punkte  $e$  tritt neben dem Eise noch das Monohydrat auf, und die Lösung mit etwa 33 Mol-% Ammoniak erstarrt bei etwa  $-115^{\circ}$  vollständig.

Um die Änderung des Partialdruckes des Ammoniaks bei der Abkühlung zu ermitteln, wurden die Dampfdruckkurven für Lösungen verschiedener  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen<sup>3)</sup> benutzt. In Fig. 2 sind diese Dampfdruckkurven für Lösungen, deren Ammoniakgehalt um je

<sup>1)</sup> R. WILDT, Nachr. Ges. Wiss. zu Göttingen, math.-phys. Klasse (1932), 87.

<sup>2)</sup> A. SMITH u. S. POSTMA, Z. anorg. Chem. 71 (1911), 250.

<sup>3)</sup> F. C. KRACEK, Landolt-Börnstein, Eg. IIb, 1337.

5 Mol-% wächst, wiedergegeben. Entnimmt man für die Ammoniakgehalte der Dampfdruckkurven der Fig. 2 die Temperaturen der an Eis gesättigten Lösungen der Kurve *ae* (Fig. 1), und extrapoliert man die Dampfdruckkurven bis zu diesen Temperaturen, so geht durch diese Punkte die Kurve *bd*, welche die Partialdrucke des Ammoniaks in Abhängigkeit von der Temperatur über den an Eis gesättigten Lösungen angibt. Die Dampfdruckkurve *bd* hat ein Maximum, das bei der Temperatur  $t_m = -20^\circ$  und dem Partialdruck des Ammoniaks von 13,3 mm Hg liegt. Diese Lösung hat einen Ammoniakgehalt von 15 Mol-%.

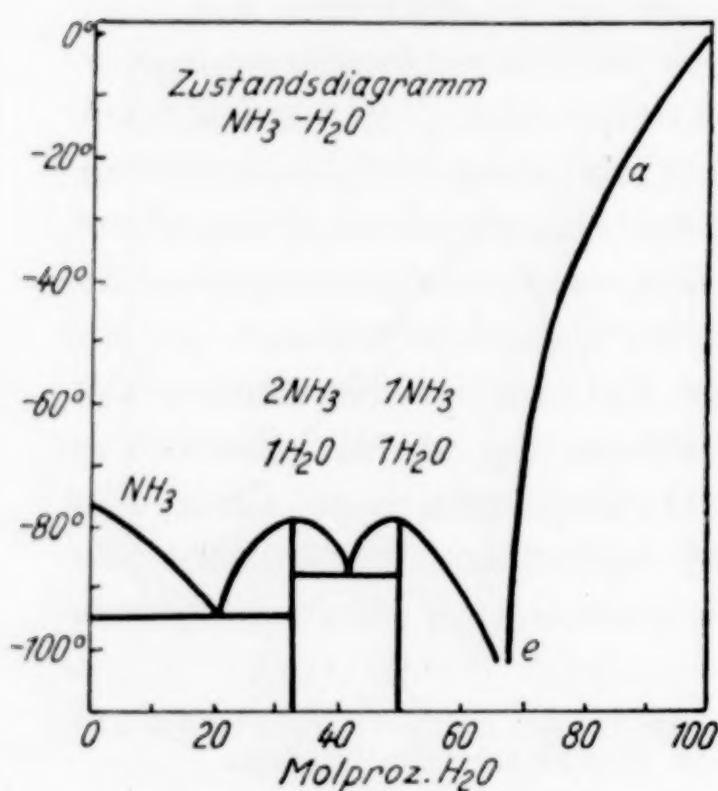


Fig. 1

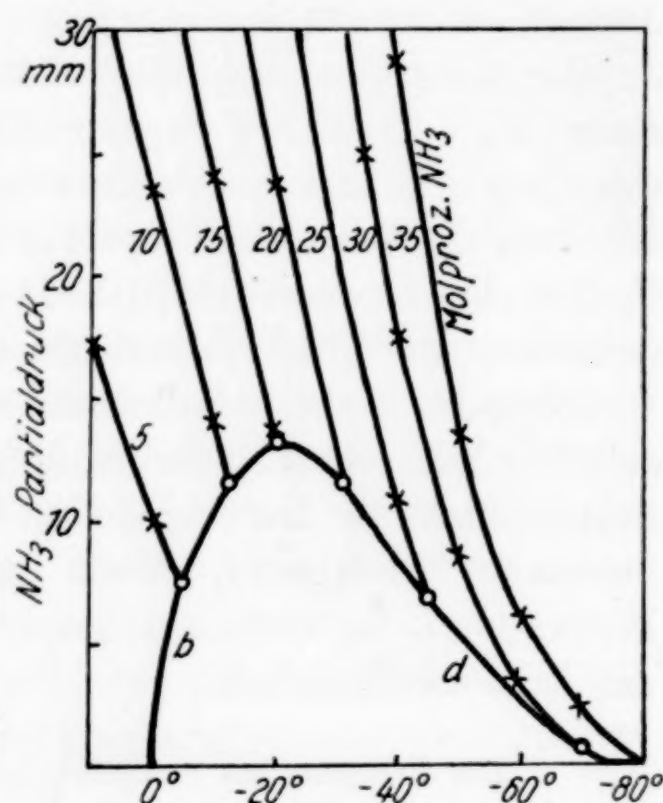


Fig. 2

Auf der Dampfdruckkurve *bd* bewegen sich bei sinkender Temperatur die Partialdrucke aller Lösungen, in denen Eiskristalle vorhanden sind, auch die der verdünntesten Lösungen, deren Dampfdruckkurven in Fig. 2 nicht mehr angegeben sind. Bei Temperaturen unterhalb  $-20^\circ$  wächst bei der Abkühlung infolge der Eisausscheidung die Ammoniakkonzentration  $x$ . Dadurch wird der Partialdruck des Ammoniaks stärker erhöht, als durch Absinken der Temperatur erniedrigt. Im Maximum der Kurve *bd* ist

$$\frac{d p_{\text{NH}_3}}{d x} = \frac{d p_{\text{NH}_3}}{d t}.$$

Bei Temperaturen unterhalb des Maximums der Kurve *bd* überwiegt die Erniedrigung des Partialdruckes durch Absinken der Temperatur seine Erhöhung durch Zunahme der Ammoniakkonzen-



tration, und der Partialdruck des Ammoniaks sinkt infolgedessen mit abnehmender Temperatur.

Die Verdampfungsgeschwindigkeit einer  $\text{NH}_3$ -Lösung unter gleichen Bedingungen ist proportional dem Partialdruck des Ammoniaks über der Lösung. Bei Ammoniaklösungen, die weniger als 15 Mol-%  $\text{NH}_3$  enthalten, wird also die Verdampfungsgeschwindigkeit mit sinkender Temperatur bis  $-20^\circ$  zunehmen.

Je verdünnter die  $\text{NH}_3$ -Lösung ist, um so mehr Eis muß sich ausscheiden, damit das Maximum des Partialdruckes bei  $-20^\circ$  erreicht wird. Diese Eismengen lassen sich aus dem Zustandsdiagramm Fig. 1 bei Anwendung der Hebelbeziehung entnehmen. Aus einer Ammoniaklösung mit 0,000007 Mol-%



Fig. 3

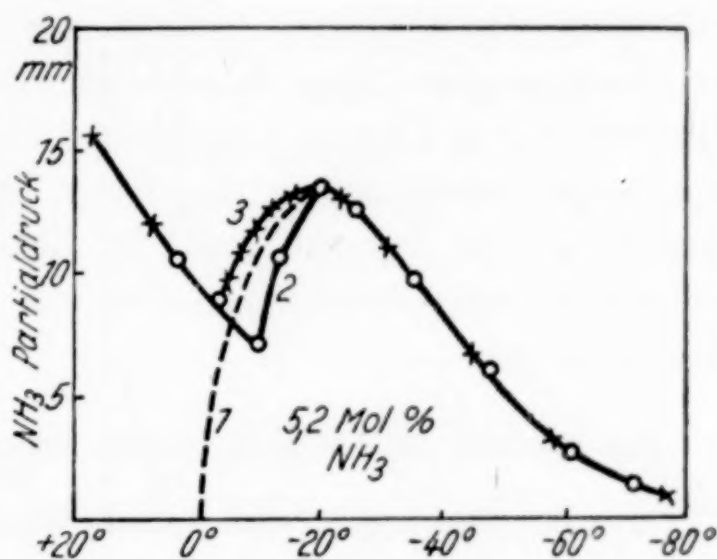


Fig. 4

$\text{NH}_3$  (soviel Ammoniak enthält das Meerwasser) muß die Lösung bis auf einen Rest von  $5 \cdot 10^{-7}$  ihres ursprünglichen Gewichtes gefroren sein, damit sich das Maximum des Partialdruckes einstellt.

Der Verlauf der Kurve  $bd$  konnte durch folgenden Versuch bestätigt werden. Eine Ammoniaklösung wurde in das Kölbchen  $K$  des Apparates Fig. 3 gebracht. Der Apparat wurde evakuiert, die Lösung bei  $0^\circ$  ausgekocht und abgeschmolzen. Nachdem mittels des Quecksilbermanometers der Druck über der  $\text{NH}_3$ -Lösung bei verschiedenen Temperaturen bestimmt war, wurde der Ammoniakgehalt der Lösung durch Titrieren bestimmt. Um ein Zerspringen des Gefäßes  $K$  beim Gefrieren der Lösung zu vermeiden, wurde diesem Gefäß die konische Form gegeben.

Fig. 4 gibt die Resultate dieser Messungen wieder. Die Kreise der Kurve 2 beziehen sich auf die Drucke, welche bei sinkender Temperatur beobachtet wurden. Der Gefrierpunkt der Lösung mit

5,2 Mol-%  $\text{NH}_3$  liegt bei  $-5^\circ$ . Bei der Abkühlung trat erst bei  $-10^\circ$  die Eisabscheidung ein. Nachdem die Lösung bis auf  $-80^\circ$  abgekühlt war, ließ man die Temperatur des Kältebades langsam ansteigen. Die hierbei gemessenen Drucke sind durch Kreuze angegeben. Beim Schmelzen der letzten Eiskristalle bei  $-3^\circ$  hat die Kurve einen Knick. Die punktierte Linie 1 entspricht der in Fig. 2 ermittelten Dampfdruckkurve über den an Eis gesättigten  $\text{NH}_3$ -Lösungen. Sie fällt bei Temperaturen unter  $-20^\circ$  mit den beiden beobachteten Kurven bei sinkender und steigender Temperatur zusammen. Bei Temperaturen über  $-20^\circ$  liegt sie aber über der Kurve 2, weil bei deren Aufnahme die Eisabscheidung erst bei stärkerer Unterkühlung eintrat, und unterhalb der Kurve 3, weil es nicht möglich war, durch Schütteln in dem Gemenge von viel Eis und wenig Lösung eine gleichmäßige Konzentration der Lösung, die durch Abschmelzen des Eises beständig verdünnt wurde, herzustellen. Der Versuch bestätigt also den Verlauf der in Fig. 2 ermittelten Dampfdruckkurve über den an Eis gesättigten Ammoniaklösungen.

#### Das Gefrieren der Lösungen, welche außer Ammoniak noch Salze enthalten

Es ist bekannt<sup>1)</sup>, daß durch Zusatz von  $\text{NaCl}$  der Partialdruck des Ammoniaks erhöht, durch Zusatz von  $\text{CaCl}_2$  aber erniedrigt wird. Besonders stark ist die Erniedrigung durch  $\text{MgCl}_2$ . Um den Einfluß der genannten Salze auf den Verlauf der Dampfdruckkurve

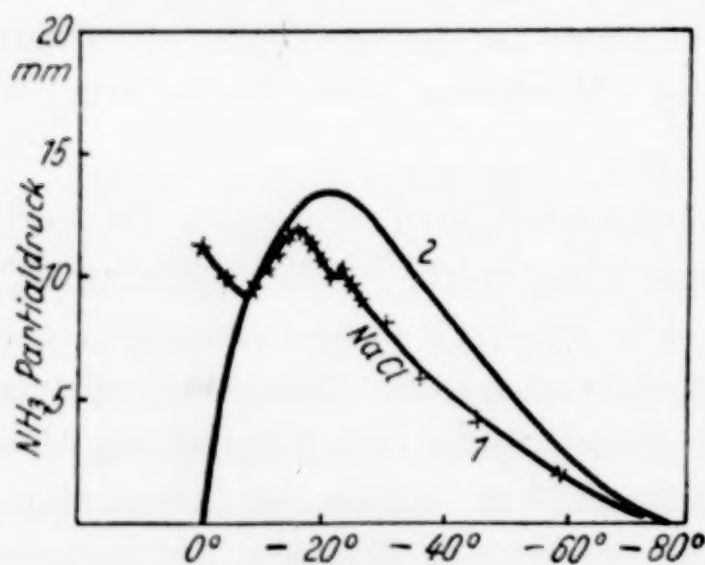


Fig. 5

über den an Eis gesättigten Lösungen zu bestimmen, wurden folgende Versuche ausgeführt.

1. **NaCl.** Eine Lösung von  $\text{NaCl}$  und  $\text{NH}_3$  wurde in den in Fig. 3 beschriebenen Apparat gebracht und der Dampfdruck von  $-80^\circ$  an bei steigender Temperatur bestimmt. Nach Ausführung der Versuche ergab die Analyse

folgende Zusammensetzung der Lösung: 4,8 Mol-%  $\text{NH}_3$ , 0,56 Mol-%  $\text{NaCl}$ . Die Kurve 1 der Fig. 5 gibt die Partialdrucke des Ammoniaks

<sup>1)</sup> R. ABEGG u. H. RIESENFELD, Z. phys. Chem. 40 (1902), 80.



wieder, die Kurve 2 die der reinen Ammoniaklösung. Durch Zusatz von NaCl ist eine nicht sehr erhebliche Erniedrigung des Partialdruckes des Ammoniaks eingetreten. Bei dem eutektischen Punkt der NaCl-Lösung in Wasser ( $-21^{\circ}$ ) fällt der Partialdruck des Ammoniaks ein wenig ab, weil bei dieser Temperatur große Mengen des Eutektikums schmelzen, die Ammoniakkonzentration also sinkt.

2. **CaCl<sub>2</sub>**. Ähnliche Versuche mit Zusatz von CaCl<sub>2</sub> bei ebenfalls steigenden Temperaturen ergaben die Dampfdruckkurve 1 der Fig. 6. Nach Ausführung der Versuche enthielt die Lösung 4,2 Mol-% NH<sub>3</sub> und 0,33 Mol-% CaCl<sub>2</sub>.

3. **MgCl<sub>2</sub>**. Fügt man zu einer Lösung von etwa 2 Mol-% NH<sub>3</sub> soviel MgCl<sub>2</sub>, daß der Gehalt an MgCl<sub>2</sub> 0,37 Mol-% beträgt, so entsteht ein starker Niederschlag. Für diese Lösung mit dem Niederschlage wurde ebenfalls die Dampfdruckkurve der an Eis gesättigten Lösungen bestimmt. Nach Ausführung des Versuches enthielt die Lösung über dem Niederschlage 0,9 Mol-% NH<sub>3</sub> und 0,03 Mol-% MgCl<sub>2</sub>. Die beobachteten Werte der Dampfdruckkurve über den an Eis gesättigten Lösungen (Fig. 6, Kurve 2) unterscheiden sich bei der Abkühlung und beim Erhitzen nicht voneinander. Bei der eutektischen Temperatur der MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Lösung ( $-33^{\circ}$ ) tritt ein sekundäres Maximum nicht auf, weil die Menge des Eutektikums sehr gering war.

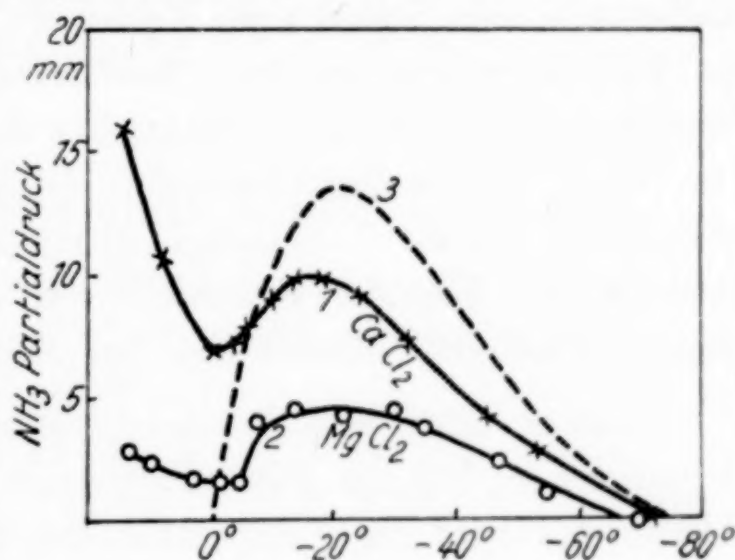


Fig. 6

Der Vergleich der Dampfdruckkurven der Lösungen, die nur Ammoniak enthalten (Kurve 3), mit denen, die außerdem noch CaCl<sub>2</sub> (Kurve 1) oder MgCl<sub>2</sub> (Kurve 2) enthalten, ergibt, daß der Zusatz von CaCl<sub>2</sub> und besonders der von MgCl<sub>2</sub> die Partialdrucke des Ammoniaks stark erniedrigt. Obwohl das Verhältnis  $\frac{\text{Mol-\% NH}_3}{\text{Mol-\% Salz}}$  beim MgCl<sub>2</sub>-Zusatz 30 beträgt, während das beim Zusatz von CaCl<sub>2</sub> nur 12,7 beträgt, so ist doch die Erniedrigung der NH<sub>3</sub>-Partialdrucke durch Zusatz von MgCl<sub>2</sub> sehr viel größer als beim Zusatz von CaCl<sub>2</sub>.

Um die Verhältnisse beim Gefrieren von Meerwasser auf Grund der beschriebenen Versuche zu beurteilen, muß man eine sehr starke Extrapolation vornehmen. Nimmt man hierzu an, daß der maximale Partialdruck des Ammoniaks proportional dem Verhältnis  $\frac{\text{Mol-}\% \text{ NH}_3}{\text{Mol-}\% \text{ MgCl}_2}$  sinkt, so würde der maximale Partialdruck über dem Meereswasser bei  $-20^\circ 2 \cdot 10^{-5}$  mm Hg betragen. Es ist natürlich nicht zu beurteilen, ob bei einem so geringen Partialdruck des Ammoniaks erhebliche  $\text{NH}_3$ -Mengen in geologischen Zeiten sich bei Gefrieren des Erdmeeres entwickeln können.

#### Das Gefrieren des Erdmeeres

Infolge des Temperaturgefälles zwischen dem Wasser im Meere an den Polen und am Äquator besteht eine Strömung, welche warmes Wasser vom Äquator zu den Polen führt und umgekehrt kaltes von den Polen zum Äquator. Infolgedessen tritt Eisbildung im Polarmeer nur an der Oberfläche ein. Die Festländer um die Pole bedecken sich mit Schnee, der dann durch Rekristallisation zu Eis wird, dessen Schichtdicken (Grönland 2000 m) die Dicke des Polareises (12 m) bedeutend übertreffen. Durch die Zirkulation schmilzt ein Teil der Eisschicht auf dem Meere beständig ab. In diesem Stadium befindet sich zur Zeit die Erde.

Diesem folgt ein Zweites, indem die Zirkularströmung vom Äquator zum Pol die Pole nicht mehr erreicht. Bei fortschreitender Abkühlung wird die Temperatur des Meeres um die Pole unter den Gefrierpunkt des Meeres sinken, und daher das Polareis in die Tiefe wachsen.

Für den Ort der Eisbildung ist von entscheidender Bedeutung folgende Beziehung. Wenn die Temperatur des Maximums der Dichte  $t_m$  höher liegt als die Gefriertemperatur  $t$ , so steigt bei der Abkühlung die Flüssigkeit tiefster Temperatur an die Oberfläche, von der aus die Eisbildung sich vollzieht. Wenn dagegen  $t_m < t$ , so sammeln sich bei der Abkühlung die kälteren Schichten am Boden, von dem aus dann die Eisbildung vor sich geht. Da aber das Eis im Wasser einen sehr großen Auftrieb besitzt, so müßte das gebildete Bodeneis sich vom Meeresboden lösen und aufsteigen. Mit wachsender Menge des ausgeschiedenen Eises nimmt die Konzentration des Meerwassers zu, bis schließlich die eutektische Konzentration erreicht wird und dann die am Boden des Meeres be-



findliche eutektische Lösung kristallisiert. Ob unter diesen Verhältnissen ein Übertritt von Ammoniak aus den Restlaugen des Meeres unter der dicken Eisschicht stattfinden kann, mag dahingestellt bleiben.

Eine erhebliche Ammoniakentwicklung könnte wohl nur aus einem Meer vor sich gehen, welches sehr salzarm ist. Die Oberflächendichte des Jupiter beträgt 0,90, ist also die des Eises. Die mittlere Dichte beträgt 1,36, was auf geringe Mengen von Gestein hinweist. Wenn die Wassermassen gegenüber der Gesteinsmasse sehr groß sind, so könnte das Jupitermeer salzarm gewesen sein.

**Göttingen,** *Institut für Physikalische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Oktober 1932.

## Beiträge zur Kenntnis des Bleikammerprozesses. III.

## Synthese der Nitrosylschwefelsäure aus saurem Silbersulfat und Nitrosylbromid

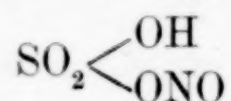
Von E. BERL, F. BECKER und W. BEGEROW

Die Anschauungen, welche über die Struktur der Nitrosylschwefelsäure entwickelt worden sind, haben durch die Synthese, die BERL und JURISSEN<sup>1)</sup> aus saurem Silbersulfat und Nitrosylbromid durchgeführt haben, eine wesentliche Klärung erfahren.

Diese Synthese, gemäß der Gleichung:



sowie die von TILDEN<sup>2)</sup> angegebene Darstellung des Nitrosylchlorids aus Nitrosylschwefelsäure und Salzsäure, die nahezu eine Umkehr der obigen Gleichung darstellt, liefern einen weiteren Beweis dafür, daß der Nitrosylschwefelsäure die Nitrosoform:



zugeschrieben werden muß.

In vorliegender Arbeit ist diese Darstellung verbessert und die Analysenmethode vervollkommen worden.

Das saure Silbersulfat wurde nach den Angaben von RICHARDS und JONES<sup>3)</sup> aus reinem Silbersulfat durch Schmelzen mit Monohydrat erhalten. Die auskristallisierenden großen Nadeln von saurem Silbersulfat zeigen nach dem Trocknen niemals konstante Zusammensetzung, da unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit sehr leicht Rückbildung von Silbersulfat und Schwefelsäure eintritt. Es ist deswegen notwendig, den geschmolzenen Kristallbrei von Berührung mit feuchter Luft fernzuhalten. Dies geschieht am einfachsten dadurch, daß man die Kristallmasse unmittelbar nach dem Schmelzen mit Tetrachlorkohlenstoff überschichtet. Um die Reaktion zwischen

<sup>1)</sup> E. BERL, Z. angew. Chemie **23** (1910), 2250.

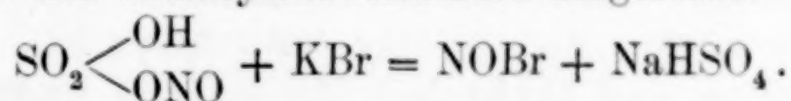
<sup>2)</sup> A. W. TILDEN, Journ. chem. Soc. London **27** (1874), 630.

<sup>3)</sup> TH. W. RICHARDS u. G. JONES, Z. anorg. Chem. **20** (1907), 55, 72.



Nitrosylbromid und saurem Silbersulfat zu beschleunigen, ist es zweckmäßig, die mit Tetrachlorkohlenstoff überschichteten Kristalle mit einem Glasstab zu zerstoßen.

Das Nitrosylbromid wurde nach den von GIRARD und PABST<sup>1)</sup> für die Herstellung von Nitrosylchlorid gegebenen Vorschriften aus Kaliumbromid und Nitrosylschwefelsäure hergestellt:



Das frisch destillierte, über Phosphorpentoxyd getrocknete Nitrosylbromid wurde zu dem mit Tetrachlorkohlenstoff überschichteten sauren Silbersulfat gegeben. Das Bombenrohr wird zugeschmolzen und mehrere Stunden auf einer Schüttelmaschine intensiv geschüttelt. Das Nitrosylbromid löst sich leicht in Tetrachlorkohlenstoff. Nach beendeter Einwirkungsdauer wird das Rohr geöffnet und entleert. Der Inhalt wird unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit über Phosphorpentoxyd getrocknet, nachdem zuvor durch das Absaugen überschüssiges Nitrosylbromid entfernt worden ist. Der zurückbleibende gelblichweiße Niederschlag muß sorgfältig vor Feuchtigkeit geschützt werden, da die gebildete Nitrosylschwefelsäure sehr zur Zersetzung neigt.

Die Analyse des trockenen Niederschlags wurde wie folgt vorgenommen:

Die Substanz wird in einen Zersetzungskolben nach BERL und JURISSEN<sup>2)</sup> gebracht. Nachdem der Kolben evakuiert ist, werden einige Kubikzentimeter alkalische Wasserstoffsuperoxydlösung eingesaugt und schließlich der Rest des Vakuums durch Einleiten von Sauerstoff aufgehoben. Sofort nach dem Einbringen der alkalischen Wasserstoffsuperoxydlösung beobachtet man starke Gasentwicklung. Das aus der Nitrosylschwefelsäure abgespaltene  $\text{N}_2\text{O}_3$  wird durch das Wasserstoffsuperoxyd und den darüber befindlichen Sauerstoff über Stickstoffperoxyd zu Salpetersäure oxydiert. Nach einstündigem intensivem Schütteln wurden beim Öffnen des Zersetzungskolbens keine braunen, auf die Anwesenheit von Stickstoffperoxyd hindeutenden Dämpfe mehr beobachtet. Auch war keinerlei Geruch nach Stickoxyden wahrnehmbar. Der Rückstand im Zersetzungskolben wird mit Wasser verdünnt, es scheidet sich unlösliches Silberbromid ab. Dieses wird abfiltriert und gewogen.

Das Filtrat wird im Maßkolben auf 500 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. In einzelnen Anteilen wurde  $\text{SO}_4''$  mit  $\text{BaCl}_2$  und Stickstoff nach ARND

<sup>1)</sup> CH. GIRARD u. A. PABST, Bull. Soc. chim. Trans. 30 (1878), 531.

<sup>2)</sup> E. BERL u. JURISSEN, Z. angew. Chemie 23 (1910), 248.

durch Reduktion in  $\text{MgCl}_2$ -haltiger Lösung bestimmt. Die Fällung mit Silbernitrat ergab, daß nichtumgesetztes Silbersulfat oder saures Silbersulfat nicht mehr vorhanden waren.

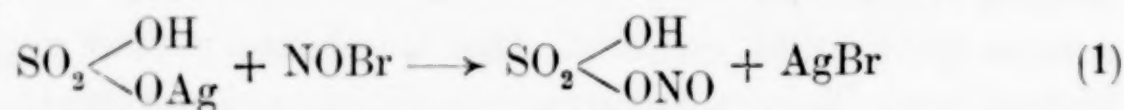
Das Analysenergebnis soll an folgendem Beispiel erläutert werden:

Einwaage: 1,8834 g.

Durch Analyse wurden gefunden:

0,5596 g  $\text{SO}_4''$ , 1,1594 g AgBr, 0,196 g NO.

Zur Synthese sind äquimolare Mengen von  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (100,8%ig) eingewogen worden. Hat sich die Umsetzung gemäß der Gleichung:



vollzogen, so ist auf 1 Mol  $\text{AgHSO}_4$  1 Mol NOBr gebunden worden. Nach dem Absaugen des überschüssigen Nitrosylbromids müßte sich, wenn Gleichung (1) zutrifft, der Rückstand wie folgt zusammensetzen:

59,65% AgBr, 30,82%  $\text{SO}_4\text{H}$ , 9,53% NO.

Die analytische Bestimmung lieferte:

61,55% AgBr, 29,72%  $\text{SO}_4\text{H}$ , 10,41% NO = 101,68%.

Für den Fall, daß alles vorhandene NO an Sulfat zu Nitrosylschwefelsäure gebunden vorgelegen hat, müßten den in der Analyse gefundenen 0,5596 g  $\text{SO}_4 = 0,186$  g NO entsprechen. Ermittelt wurden 0,196 g NO.

Mit Rücksicht auf die großen Schwierigkeiten, die sich bei der Analyse des hygroskopischen und außerordentlich leicht zersetzlichen Kristallbreis einstellen, kann aus den Ergebnissen gefolgert werden, daß der in Gleichung (1) beschriebene Umsatz tatsächlich stattgefunden und nahezu 100% der Reaktionsteilnehmer erfaßt hat.

Nachdem auch HANTZSCH und BERGER<sup>1)</sup> durch eingehende spektrographische Untersuchungen gezeigt haben, daß der Nitrosylschwefelsäure die Nitrosoform zugeschrieben werden muß, ist durch vorliegende Mitteilung erwiesen, daß der in Gestalt von Bleikammerkristallen vorliegenden festen Nitrosylschwefelsäure die Nitrosoform zukommt.

<sup>1)</sup> A. HANTZSCH u. K. BERGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 321.

**Darmstadt**, Chemisch-Technisches und Elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Oktober 1932.



## Hexachloroseleneate

VON WALTER PETZOLD

Konzentrierte Salzsäure nimmt einen gelblichen Farbton an, wenn selenige Säure darin gelöst wird. Die Farbe läßt sich durch Erhöhung der Chlorwasserstoffkonzentration wesentlich vertiefen. Während der Farbveränderung ist eine erhebliche Wärmeabgabe zu bemerken.

Es ist bekannt, daß Selentetrachlorid mit viel Wasser praktisch vollkommen unter Bildung von Selendioxyd (bzw. seleniger Säure) und Chlorwasserstoff reagiert. Andererseits ist aus der analytischen Chemie des Selens bekannt, daß beim Eindampfen salpetersaurer Selen(IV)lösungen mit konzentrierter Salzsäure beträchtliche Selenmengen verlorengehen, was, wie JULIUS MEYER<sup>1)</sup> annimmt, der Bildung von leicht flüchtigem Selentetrachlorid in salzsauren Lösungen zuzuschreiben ist.

Tritt schon beim Eindampfen salzsaurer Lösungen Selentetrachlorid in zwar geringer, aber doch merklicher Menge auf, so ist in kalten, viel Chlorwasserstoff enthaltenden Lösungen die Bildung der Hexachloroselenensäure zu erwarten. Die Existenz dieser Säure darf auf Grund eines Analogieschlusses zu der entsprechenden bekannten Bromoverbindung des Selens einerseits und der entsprechenden Chloroverbindung des Tellurs andererseits angenommen werden. Die Salze dieser beiden Säuren und die Hexabromoselenensäure sind mehrfach untersucht worden<sup>2)</sup>; die Salze werden leicht aus wäßrigen Lösungen erhalten, zeichnen sich durch eine gewisse Beständigkeit aus und sind isomorph mit den Hexachloroplateaten.

<sup>1)</sup> JULIUS MEYER, Z. analyt. Chem. **53** (1914), 145.

<sup>2)</sup> Vgl. zu den Selenverbindungen: W. MUTHMANN u. J. SCHÄFER, Ber. **26** (1893), 1008; J. F. NORRIS, Journ. Am. chem. Soc. **20** (1898), 490; V. LENHER, Journ. Am. chem. Soc. **20** (1898), 555; A. GUTBIER u. W. GRÜNEWALD, Journ. prakt. Chem. **85** (1912), 321 und J. MEYER u. V. WURM, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 90.

Zu den Tellurverbindungen: H. L. WHEELER, Z. anorg. Chem. **3** (1893), 428; W. MUTHMANN u. A. SCHMIDT, Ber. **26** (1893), 1008 und A. GUTBIER u. F. FLURY, Journ. prakt. Chem. **83** (1911), 145.

In einer Lösung von seleniger Säure in konzentrierter Salzsäure werden sich also die beiden Gleichgewichte

$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{HCl} \rightleftharpoons \text{SeCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SeCl}_4 + 2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SeCl}_6$  einstellen, und mit Hilfe dieser Annahmen lassen sich die anfangs geschilderten Erscheinungen erklären.

Die Darstellung der Hexachloroseleneate ist bereits von W. MUTHMANN und J. SCHÄFER<sup>1)</sup> versucht worden, ihre Bemühungen mußten jedoch erfolglos bleiben, da sie nicht unter den richtigen Voraussetzungen arbeiteten. Sie verfahren so, daß sie Lösungen von Selen-dioxyd in konzentrierter Salzsäure mit berechneten Mengen von Kaliumchlorid versetzten, dieses unter Erwärmen auflösten und dann eindampften; sie erhielten nur Kaliumchloridkristalle.

Ferner sind von verschiedenen Autoren<sup>2)</sup> die Additionsverbindungen von Chlorwasserstoff und Selendioxyd untersucht worden, ohne daß dabei die Bildungsmöglichkeit von Hexachloroselene-säure in Betracht gezogen worden wäre.

Auf Grund der oben entwickelten Überlegungen gelang die Darstellung der Hexachloroseleneate folgender Kationen: Ammonium, Kalium, Methylammonium, Dimethylammonium, Äthylammonium, Äthylendiammonium und Pyridinium.

Diese sieben Verbindungen sind untereinander sehr ähnlich, die Verschiedenheiten sind für den Kristallographen interessanter als für den Chemiker. Sie stellen schwefelgelbe bis sattgelbe Kristallpulver dar, deren Körnchen sich unter dem Mikroskop als einheitliche, meist durchsichtige und scharf umgrenzte Kristallindividuen erweisen. An der Luft zersetzen sie sich in kurzer Zeit, wobei Chlorwasserstoff abgegeben wird, und eine weiße Substanz hinterbleibt. Die Zersetzung ist im Mikroskop direkt zu beobachten, wenn sich die Kristalle ungeschützt auf einem Objektträger befinden; die gelbe Farbe verschwindet, und die Kristalle zerfallen in viele kleine farblose Stücke. Um die mikroskopische Beobachtung ohne diese Störung vornehmen zu können, wurden die Substanzen unter einen Tropfen Paraffinöl gebracht.

In Wasser lösen sie sich klar und farblos auf, ebenso in absolutem Alkohol und in Methylalkohol. In Eisessig sind sie etwas löslich,

<sup>1)</sup> W. MUTHMANN u. J. SCHÄFER, l. c.

<sup>2)</sup> Vgl. A. DITTE, Compt. rend. **83**, 56; Ref.: Ber. **9** (1876), 1130; C. W. MUEHLBERGER u. V. LENHER, Journ. Am. chem. Soc. **47** (1925), 1842; TH. W. PARKER u. P. L. ROBINSON, Journ. chem. Soc. **130** (1928), 2853; **133** (1931), 1314.



in Äther unlöslich. Aus den wäßrigen Lösungen fallen die Salze beim Sättigen mit Chlorwasserstoff unter Eiskühlung wieder aus. Die Löslichkeit in konzentrierter Salzsäure ist verschieden; das Diammoniumsalz ist erst aus gesättigter Salzsäure von 0° mit guter Ausbeute zu erhalten, während die anderen Salze in konzentrierter Salzsäure, die bei Zimmertemperatur gesättigt ist, nahezu unlöslich sind. Beim Hinzufügen geringer Wassermengen werden klare gelbe Lösungen erhalten, deren Farbe erst bei einer Verdünnung von nahezu 1:1 vollständig verschwindet.

Beim trocknen Erhitzen tritt Zersetzung zu dem jeweiligen Chlorid und Selentetrachlorid ein. Letzteres zersetzt sich weiter in Chlor und Diselendichlorid, was am Geruch und an dem braunen Beschlag, der an den kälteren Stellen in weiß übergeht, wahrzunehmen ist.

#### Darstellung

Die Darstellung der Salze wurde nach verschiedenen Verfahren vorgenommen. Diese werden im folgenden aufgezählt und dabei die beiden zweckmäßigsten eingehender beschrieben.

1. Heiße Lösungen der Chloride in 3—4% Wasser enthaltendem Eisessig werden mit festem Selentetrachlorid<sup>1)</sup> versetzt.

2. Heiße konzentriert salzsaure Lösungen der Chloride werden mit festem Selentetrachlorid versetzt.

3. Elementares Selen als Ausgangsmaterial:

4 g pulverisiertes Selen werden in einem weiten Reagenzrohr mit 40—50 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure ( $d = 1,20$ ) übergossen und durch ein Rohr, das in dem Selenpulver endigt, Chlor eingeleitet. Das Chlor reagiert mit dem Selen sofort unter Bildung von Diselendichlorid. Nach einiger Zeit ist alles Selen in diese dunkelbraune, mit Salzsäure nicht mischbare Flüssigkeit übergegangen. Bei fortschreitender Chlorierung verschwindet sie, und es resultiert eine braungelbe, klare Lösung, die solange weiteres Chlor aufnimmt, bis die Farbe in ein reines Gelb übergegangen ist. Dann ist die Chlorierung beendet, und alles Selen liegt in der vierwertigen Stufe vor. Jetzt wird eine klare Lösung der berechneten Menge eines Chlorids der oben erwähnten Kationen in etwa 40 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure nebst der zur Auflösung bei 60—70° nötigen Menge Wasser zugefügt, und schließlich Chlorwasserstoff bis zur Sättigung bei Eiskühlung

<sup>1)</sup> Das Selentetrachlorid wurde nach dem sehr einfachen Verfahren von V. LENHER, Journ. Am. chem. Soc. 42 (1920), 2498 — Chlorierung von Selen unter Tetrachlorkohlenstoff — dargestellt.

eingeleitet. Das betreffende Hexachloroseleneat fällt bald in großer Menge aus. Nach erfolgter Sättigung wird rasch auf ein Glasfilter *G 3* abgesaugt, ein- bis zweimal mit konzentrierter Salzsäure<sup>1)</sup>, zwei- bis dreimal mit Eisessig und zwei- bis dreimal mit trockenem Äther gewaschen. Der anhaftende Äther wird durch kurzes Ausbreiten auf einem Tonteller oder durch Verdunsten in einem mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten evakuierten Exsikkator entfernt. Die Substanzen müssen in gut schließenden Gefäßen aufbewahrt werden.

#### 4. Selendioxyd oder selenige Säure als Ausgangsmaterial:

Man löst äquivalente Mengen von Selendioxyd oder seleniger Säure und einem der erwähnten Chloride in einer angemessenen Menge Wasser oder Salzsäure und sättigt unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff. Im übrigen verfährt man so, wie unter 3. angegeben ist.

Bei der Darstellung ist zu beachten, daß annähernd äquivalente Mengen der Ausgangsmaterialien verwendet werden. Auf keinen Fall dürfen die Chloride im Überschuß vorhanden sein, da ein solcher in den stark salzsauren Lösungen unverändert mit ausfallen kann.

#### Analytische Verfahren

Wegen der leicht eintretenden Zersetzung an der Luft wurde in den meisten Fällen zur Analyse zunächst ein Material benutzt, das nur mit Eisessig gewaschen worden war, und dem noch reichlich Waschflüssigkeit anhaftete, an dem dafür aber das Atomverhältnis der Elemente in der Verbindung am sichersten zu ermitteln war. Weitere Analysen wurden mit den trockenen Substanzen ausgeführt.

Etwa 2 g Substanz wurden in 200 oder 250 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und aliquote Teile zur getrennten Bestimmung der Einzelbestandteile entnommen. Die Lösungen waren in allen Fällen klar und farblos. Ammonium, Methylammonium, Äthylammonium und Dimethylammonium wurden mit starker Kalilauge in 0,1 n-Salzsäure destilliert, und der Säureüberschuß mit 0,1 n-Kalilauge (Methylrot als Indikator) zurückgemessen. Die Selenbestimmung erfolgte nach den Angaben von A. GUTBIER, G. METZNER und J. LOHMANN<sup>2)</sup> durch Reduktion der selenigen Säure mit Hydrazinsulfat und Wägung als graues Selen. Das Chlor wurde als Chlorsilber bestimmt. Silberselenit fällt in genügend stark salpetersaurer Lösung nicht mit aus. Das Kalium wurde aus dem Filtrat der Selenbestimmung als Kalium-

<sup>1)</sup> Beim Dimethylammoniumsalz mit Salzsäure, die bei 0° gesättigt ist.

<sup>2)</sup> A. GUTBIER, G. METZNER u. J. LOHMANN, Z. anorg. Chem. **41** (1904), 291.



Tabelle I

(Die Ziffern unter Darstellungsmethode beziehen sich auf die Angaben auf S. 269. In der Spalte „Zusammensetzung“ sind unter I die nach dem Waschen der Substanz mit Eisessig, unter II die nach dem Waschen mit Eisessig und Äther und unter III die nach Verdunsten des anhaftenden Äthers erhaltenen Werte angeführt.)

Salz	Darstellung		Ausbeute in g	Habitus	Bestandteil	Zusammensetzung			Gefunden: Atome		
	Meth.	Ausgangsmengen				ber. in %	I	II	I	II	III
$[\text{NH}_4]_2\text{SeCl}_6$	2	4 g Se in 60 cm <sup>3</sup> CCl <sub>4</sub> ; 5 g NH <sub>4</sub> Cl in 100 cm <sup>3</sup> HCl (konz.)	13	Oktaeder	NH <sub>4</sub> Se Cl	11,01 24,09 64,90 100,00					2,01 1,00 5,95
$\text{K}_2\text{SeCl}_6$	3	4 g Se in 50 cm <sup>3</sup> HCl (konz.); 7,5 g KCl in 60 cm <sup>3</sup> HCl (1:1 verd.)	14	ecken- abgestumpfte Oktaeder	K Se Cl	21,14 21,35 57,51 100,00	20,0 19,9 53,3 99,25	22,6 20,65 56,0 99,25	2,03 1,00 5,96	2,21 1,00 6,04	
$[\text{CH}_3\text{NH}_3]_2\text{SeCl}_6$	3	4 g Se in 40 cm <sup>3</sup> HCl (konz.); 6 g CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> Cl in 30 cm <sup>3</sup> HCl (2:1 verd.)	10	sechseckig be- grenzte Tafeln	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> Se Cl	18,02 22,19 59,79 100,00	11,9 14,7 39,3 100,00	15,45 18,4 50,2 100,6	1,99 1,00 5,95	2,07 1,00 6,08	2,05 1,00 6,04
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2\text{SeCl}_6$	4	6 g H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> in 30 cm <sup>3</sup> HCl (konz.); 8 g (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Cl in 20 cm <sup>3</sup> HCl (konz.)	2,6	stäbchenförmig (hellgelb)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Se Cl	24,01 20,57 55,42 100,00		23,1 19,8 53,8 96,7		2,00 1,00 6,05	
$[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3]_2\text{SeCl}_6$	4	6 g H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> in 30 cm <sup>3</sup> HCl (konz.); 8 g C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> Cl in 20 cm <sup>3</sup> HCl (konz.)	8	sechseckig be- grenzte Tafeln	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> Se Cl	24,01 20,57 55,42 100,00			23,6 20,2 55,2 99,0		2,07 1,00 6,06
$[\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_3)_2]_2\text{SeCl}_6$	4	5 g H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> in 40 cm <sup>3</sup> HCl (konz.); 6 g C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> in 35 cm <sup>3</sup> HCl (konz.) und 20 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O	10	im Umriss ab- gestumpfte gleichseit. Drei- ecke od. abgest. Rhomben	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Se Cl	17,55 22,32 60,13 100,00	— 16,3 44,55 99,6	18,6 21,6 59,4 99,6	— 1,00 6,09	1,09 1,00 6,12	
$[\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}]_2\text{SeCl}_6$	4	5 g H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> in 30 cm <sup>3</sup> HCl (konz.); 7 g Pyridin in 20 cm <sup>3</sup> HCl (1:1 verd.)	10	anscheinend rechteckige Tafeln (sattgelb)	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NH Se Cl	35,44 17,48 47,08 100,00	— 14,5 39,1 99,3	35,1 17,7 46,05 99,3	— 1,00 6,01	1,95 1,00 5,85	

sulfat bestimmt. Der Glührückstand des zur Reduktion verwendeten Hydrazinsulfats war bekannt und wurde in Abzug gebracht. Zur Bestimmung des Äthylendiammoniums und des Pyridiniums wurden aus je etwa 0,2 g der beiden Substanzen die Stickstoffmengen durch Verbrennung nach DUMAS ermittelt. —

Die Einzelheiten über die Darstellung und das Aussehen der Salze und die analytischen Resultate sind in der Tabelle 1 (S. 271) zusammengefaßt.

In allen untersuchten Salzen hat sich das Atomverhältnis ( $\text{Me}^I, \text{R}^I$ ): Se: Cl mit hinreichender Genauigkeit als 2:1:6 herausgestellt. Versuche, das Natrium- und das Magnesiumsalz zu erhalten, waren erfolglos, was wahrscheinlich ihrer bedeutend höheren Löslichkeit zuzuschreiben ist.

Wenn auch der exakte Nachweis erst erbracht werden muß, so berechtigen doch die Löslichkeitsverhältnisse, die Farbe und besonders die äußere Form, die denen der entsprechenden Salze der Hexachloroplatesäure sowie anderer hierher gehöriger Hexachlorosäuren sehr nahe kommen, zu der Annahme, daß auch die Hexachloroseleneate den Salzen vom Typus der Hexachloroplateate zuzuordnen sind.

#### Zusammenfassung

Das Gleichgewicht  $\text{SeO}_2 + 4\text{HCl} \rightleftharpoons \text{SeCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  liegt in stark salzsaurer Lösung soweit nach rechts, daß aus diesen Lösungen Hexachloroseleneate erhalten werden können. Sieben Salze dieser Art wurden hergestellt und analysiert. Auf Grund ihrer Eigenschaften sind sie Salzen vom Typus der Hexachloroplateate zuzuordnen.

*Jena, Chemisches Institut der Universität, 3. Oktober 1932.*

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Oktober 1932.



**Beiträge zur Chemie des Germaniums**

## XI. Mitteilung

**Trichlormonogerman und Germaniumoxychlorid**

Von ROBERT SCHWARZ und FRITZ HEINRICH

Mit einer Figur im Text

Wie wir früher berichteten<sup>1)</sup>, entsteht bei der Umsetzung von Phenylgermaniumtrichlorid mit Natrium eine Verbindung  $\text{Ge}_6(\text{C}_6\text{H}_5)_6$ , ein Derivat also des bisher unbekannten „Germaniumbenzols“,  $\text{Ge}_6\text{H}_6$ . Im Hinblick auf diese Verbindung erschien es uns von Interesse, die Darstellung des Grundkörpers durch eine analoge Reaktion zwischen Trichlormonogerman („Germaniumchloroform“) und Natrium zu versuchen. Wir hofften, auf diese Art zu einem niedrigmolekularen Hydrid der allgemeinen Formel  $\text{GeH}$  zu gelangen, nicht zu dem bereits von DENNIS<sup>2)</sup> beschriebenen, zweifellos recht hochmolekularen Monohydrid, das bei der Hydrolyse der intermetallischen Verbindung  $\text{GeNa}$  entsteht. Diese Hoffnung erfüllte sich zwar nicht, dafür erhielten wir aber bei der Beschäftigung mit dem Trichlormonogerman eine recht interessante neue Verbindung, das Oxychlorid  $\text{GeOCl}_2$ , das Analogon des Phosgens, und diese Verbindung wiederum führte uns zu einer neuen, bisher nicht bekannten Modifikation des Monoxyds  $\text{GeO}$ .

**I. Umsetzung des Trichlormonogermans mit Natrium und Silber**

Die Verbindung  $\text{GeHCl}_3$  wurde nach DENNIS<sup>3)</sup> aus  $\text{GeCl}_2$  und gasförmigem Chlorwasserstoff in der von ihm beschriebenen Apparatur dargestellt, rektifiziert und durch Tensionsmessungen auf ihre Reinheit geprüft. Die Umsetzung mit Natrium geschah in einer Apparatur, ähnlich der weiter unten beschriebenen (Fig. 1), lediglich mit dem Unterschied, daß sich an Stelle des Reaktionsgefäßes *R* eine Ente befand, in die in Stickstoffatmosphäre durch Glaswolle filtriertes Natrium eingeschmolzen wurde. Über die blanke Metalloberfläche

<sup>1)</sup> R. SCHWARZ u. M. LEWINSOHN, Ber. **64** (1931), 2352.

<sup>2)</sup> L. M. DENNIS u. N. A. SKOW, Journ. Am. chem. Soc. **52** (1930), 2369.

<sup>3)</sup> L. M. DENNIS, W. R. ORNDORF u. D. L. TABERN, Journ. phys. Chem. **30** (1926), 1050.

wurde bei 50—60° der Dampf des Trichlormonogermans hin- und hergeleitet. Das Natrium bedeckte sich hierbei mit einem schwarzen flockigen Überzug. Dieser wurde nach Beendigung der Reaktion zwecks Auflösung des übriggebliebenen Natriums mit Alkohol behandelt, dann mit Äther gewaschen und getrocknet. Er erwies sich als eine Mischung von elementarem Germanium und dem von DENNIS beschriebenen Monohydrid  $(\text{GeH})_x$ . Abänderung der Versuchsbedingung durch Verwenden der bei +6° schmelzenden flüssigen Kalium-Natriumlegierung ergab kein wesentlich anderes Bild. Dagegen zeigte sich bei Überleiten des  $\text{GeHCl}_3$ -Dampfes über feinverteiltes (sog. molekulares) Silber<sup>1)</sup> eine bemerkenswerte Erscheinung: In der Falle trat neben dem ausfrierenden unzersetzten Germaniumchloroform ein hellroter Beschlag auf, der wenige Sekunden nach dem Entfernen des Kühlbades sogleich wieder verschwand, bei der Temperatur der flüssigen Luft aber bestehen blieb. Der Vorgang ließ sich beim Hin- und Herleiten des Dampfes in jeder Falle wieder erneut beobachten, doch blieben die Mengen des unbekannten Produktes, in dem wir das gesuchte monomolekulare Hydrid vermuteten, viel zu gering, als daß eine nähere Charakterisierung möglich gewesen wäre.

## 2. Darstellung und Eigenschaften des Germaniumoxychlorids $\text{GeOCl}_2$

Leitet man in der Vakuumapparatur den Dampf des Germaniumchloroforms über ein Schiffchen mit Silberoxyd, so erfolgt unter lebhafter, stark exothermer Reaktion die Bildung einer feinen Tröpfchenhaut am Glasrohr rund um das Schiffchen. Nach und nach schließt sich der Beschlag zu großen Tropfen zusammen. Die unter peinlichem Ausschluß von Luft isolierte Substanz wurde mit Natronlauge zersetzt und analysiert. Es ergab sich, daß hier das bisher unbekannte, dem Phosgen analoge Oxychlorid  $\text{GeOCl}_2$  vorliegt.

Für $\text{GeOCl}_2$ berechnet:	Ge 45,5%	Cl 44,5%
gefunden:	„ 46,4, 46,2%	„ 44,7, 45,2%.

Es sei daran erinnert, daß neben diesem neuen noch ein zweites von R. SCHWARZ und H. GIESE<sup>2)</sup> beschriebenes Oxychlorid der Formel  $\text{Ge}_2\text{OCl}_6$  existiert.

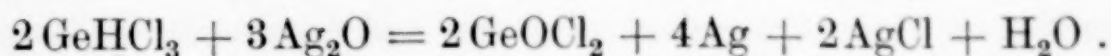
Die Ausbeute an Oxychlorid ist gering. Sie läßt sich durch Wasserkühlung des Reaktionsrohres zwar etwas verbessern, doch stört der Ablauf von Nebenreaktionen auf der Oberfläche des Silberoxyds (Bildung von  $\text{GeCl}_2$ ,  $\text{GeO}$ ,  $\text{GeO}_2$ ) den glatten Verlauf der

<sup>1)</sup> Dargestellt nach GOMBERG u. CONE, Ber. **39** (1906), 3287.

<sup>2)</sup> R. SCHWARZ, P. W. SCHENK u. H. GIESE, Ber. **64** (1931), 365.



Hauptreaktion, die man durch folgende Gleichung wiedergeben könnte:



Das „Germaniumphosgen“,  $\text{GeOCl}_2$ , ist eine wasserklare, farblose, ölige Flüssigkeit. Der Schmelzpunkt liegt bei  $-56^\circ$ . Es ist in allen anorganischen und organischen Lösungsmitteln unlöslich, so daß eine Molekulargewichtsbestimmung nicht durchgeführt werden konnte. Mit Wasser tritt außerordentlich schnell Hydrolyse ein, wobei jedoch analog zum  $\text{GeHCl}_3$  kein Dioxyd, sondern das rostbraune  $\text{Ge}(\text{OH})_2$  entsteht. Eine Destillation im Hochvakuum ist unmöglich, da der Dampfdruck bei Raumtemperatur fast Null ist. Beim Erwärmen, ja schon bei längerem Aufbewahren bei  $20^\circ$  tritt unter Trübung Zersetzung ein. Diese wird bei  $80^\circ$  stärker und ist bei  $110^\circ$  vollkommen. Hierbei hinterbleibt zitronengelb gefärbtes Monoxyd  $\text{GeO}$ .

Wird das freierwerdende Chlor nicht abgepumpt, so bildet sich in der Kälte in

reversibler Reaktion wieder ein Teil des Oxychlorids zurück, läßt man Chlor in die Falle strömen, so vermehrt sich die Rückbildung.

Wir versuchten, durch Umsetzung mit Ammoniak aus dem Oxychlorid den Germaniumharnstoff,  $\text{GeO}(\text{NH}_2)_2$ , darzustellen. Zu diesem Zweck wurde das Ausgangsprodukt in einer besonderen Apparatur dargestellt, die anschließend die Ammonolyse und die Extraktion mit flüssigem Ammoniak gestattete (Fig. 1). Während sich bei den oben beschriebenen Versuchen zwischen den Schliffen *A* und *B* entweder ein glattes, horizontalliegendes Rohr zur Aufnahme eines Schiffchens oder eine Ente befand, wurde jetzt das Reaktionsgefäß *R* eingeschaltet, das oben mit einer Schliffkappe, unten mit einer verjüngten Falle, an der ein zweites, ebensolches Gefäß saß, versehen war. *T* ist ein mit einem Bügel versehener Glastiegel zur Aufnahme des Silberoxyds. Mit diesem wird zunächst in der beschriebenen Weise der Dampf des in *F*<sub>1</sub> oder *F*<sub>2</sub> befindlichen  $\text{GeHCl}_3$  umgesetzt,

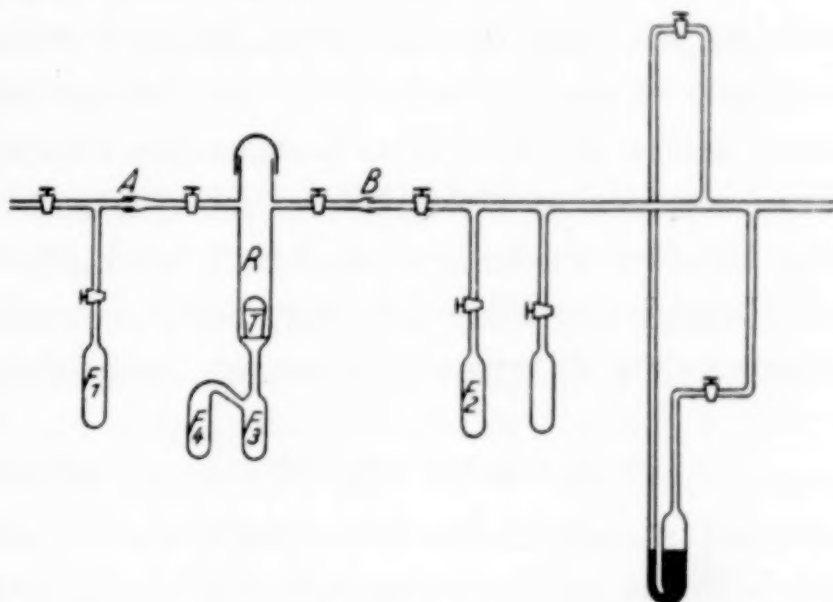


Fig. 1

bis sich an der Wand von  $R$  ein hinreichender Beschlag des Oxychlorids gebildet hat. Dieser verdichtet sich zu Tropfen, die nach  $F_3$  hinunterfließen. Die Apparatur wird nun mit trockener Kohlensäure gefüllt, so daß die Kappe geöffnet und der Tiegel herausgenommen werden kann. Dann wird die Kohlensäure abgepumpt und in  $F_3$  trockenes luftfreies Ammoniak kondensiert. Es bildet sich eine zitronengelbe feste Substanz in der Falle, die durch wiederholtes Dekantieren mit flüssigem Ammoniak, das nach  $F_4$  herüberfließt, von dem gebildeten Chlorammonium befreit wird.

Die Analyse des gelben Körpers ergab zu unserer Überraschung, daß nicht das Amid der Germaniumsäure, sondern das Monoxyd  $\text{GeO}$  entstanden war. Das Germaniummonoxyd wird in der Literatur stets als schwarzbraunes, kristallines Pulver beschrieben, hier liegt eine polymorphe Form von amorphem Habitus und gelber Farbe vor. Die Dichte derselben bestimmten wir zu  $D_4^{21} = 1,825$ . Beim Erhitzen im Stickstoffstrom wird die Farbe bei  $400^\circ$  dunkler, bei  $650^\circ$  wird das Oxyd schwarzbraun und kristallin. Um die Einheitlichkeit der Verbindung sicherzustellen und auszuschließen, daß beim Erhitzen keine Disproportionierung nach  $2\text{GeO} = \text{Ge} + \text{GeO}_2$  stattgefunden habe, wurde die schwarzbraune Substanz im Chlorstrom langsam erhitzt. Wäre eine Zerlegung in dem gedachten Sinne eingetreten, so hätte schon bei  $180^\circ$  eine Umsetzung des elementaren Germaniums zu  $\text{GeCl}_4$  stattfinden müssen.<sup>1)</sup> Da die Reaktion mit Chlor aber erst bei  $250^\circ$  einsetzt, ist die Identität mit dem hauptsächlich von DENNIS<sup>2)</sup> näher untersuchten Germaniumoxyd bewiesen.

Wir wollen zum Schluß nicht unerwähnt lassen, daß Versuche, auf analogem Wege aus Trichlormonosilan und Silberoxyd zu dem bisher unbekannten Oxychlorid  $\text{SiOCl}_2$  zu kommen, fehlgeschlagen sind. Hier entsteht neben Dioxyd ein festes weißes Oxydhydrid, das als Dioxydisiloxan,  $\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}_3$ , charakterisiert wurde.

<sup>1)</sup> L. M. DENNIS u. HANCE, Journ. Am. chem. Soc. **44** (1922), 304.

<sup>2)</sup> L. M. DENNIS u. HULSE, Journ. Am. chem. Soc. **52** (1930), 3553.

**Frankfurt a. M.,** Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Oktober 1932.



## Über die innere Reibung geschmolzener Metalle und Legierungen. V.<sup>1)</sup>

### Durchflußviskosimeter mit konstanter Druckhöhe für Stoffe mit hoher Oberflächenspannung

Von F. SAUERWALD

Mit 5 Figuren im Text

Die Bestimmung der inneren Reibung schwerer Flüssigkeiten im Durchflußviskosimeter wird dann erschwert, wenn die Druckhöhe in den Viskosimetern während des Durchflusses sich dauernd ändert.<sup>1)</sup> Es soll im folgenden mitgeteilt werden, wie man zu Viskosimetern mit konstanter Druckhöhe gelangt, auch wenn, wie dies meist der Fall ist, die Oberflächenspannung der entsprechenden schweren Flüssigkeiten, insbesondere der Metalle, groß ist.

#### A. Viskosimeter mit senkrechter Kapillare

Die Versuche, in Anordnungen mit senkrechten Kapillaren konstante Druckhöhe zu erzielen, führten zwar schließlich zum Ziel, doch dürfte die konstruktive Ausbildung solcher Apparate, insbesondere für hohe Temperaturen, auf größere Schwierigkeiten stoßen. Deshalb seien die Ergebnisse der umfangreichen Versuche hier nur ganz kurz mitgeteilt. Um konstante Druckhöhen zu erzielen, dient in der Hydrodynamik entweder der Überlauf, oder die MARIOTTEsche Flasche. Ihre Anwendung stößt bei Stoffen mit hoher Oberflächenspannung auf erhebliche Schwierigkeiten, wenn die einzustellenden Druckdifferenzen nicht sehr groß sind. Zum Beispiel bei einem Überlauf entsteht eine Metallkuppe von einigen Millimetern Höhe, das Abfließen erfolgt plötzlich, es wird eine große Metallmenge auf einmal abgerissen, so daß der Druck stoßweise schwankt. Außerdem ist zur Überwindung der Oberflächenspannung selbst ein gewisser Druckbetrag notwendig. Ähnlich liegen die Verhältnisse

<sup>1)</sup> Vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. **135** (1924), 255; **157** (1926), 117; **161** (1927), 51; **203** (1931), 156. Vgl. auch Z. Physik **54** (1929), 844. — Die vorliegenden Versuche wurden ausgeführt von den Herren A. RADEMACHER, J. RUDHART u. F. NEUBERT.

bei der Anwendung des Mariotterohres ohne besondere Maßregeln. Es wurde durch Versuche an Quecksilber nachgewiesen, daß die Anwendung des Mariotterohres und das einfache Aus-tropfenlassen des Metalles aus der Kapillare bzw. die Anwendung eines Überlaufes am unteren Ende der Kapillare nicht zu brauchbaren Werten führt. Der Druck der Quecksilbersäule  $p_{\text{Hg}}$  (Fig. 1)



Fig. 1. Viskosimeter mit Mariotterohr

war noch um einen konstanten Betrag  $p$  vermindert worden und nun zeigte sich außerdem, daß der erhaltene  $\eta$ -Wert mit dem wirksamen Druck  $p_{\text{Hg}} - p$  beträchtlich abnahm, aber auch im günstigsten Falle noch um etwa 20% zu groß war, offenbar wesentlich deshalb, weil am unteren Ende der Kapillare die Oberflächenspannung nicht berücksichtigt war. Wie die Nachrechnung zeigte, ist es auch nicht etwa möglich, die Oberflächenspannung rechnerisch auszuschalten, da bei der Bildung der Tropfen die entsprechenden Drucke steigen und fallen. Es wurde nun das untere Ende der Kapillare in ein Gefäß mit Quecksilber eingetaucht. Einmal wurde dies mit einem besonders ausgebildeten Überlauf ausgestattet, ein anderes Mal der obere Teil des Gefäßes so weit gemacht, daß der

Spiegel beim Zufluß sich nur sehr wenig änderte. Die gefundenen Werte für die innere Reibung des Quecksilbers bei Raumtemperatur liegen bei etwa 0,0163, sind also immer noch um 5% fehlerhaft. Die Druckhöhe ist offenbar um diesen Betrag falsch. Die Fehler wurden

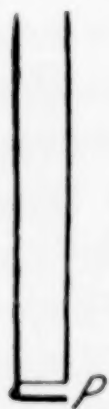


Fig. 2  
Mariotterohr mit Plättchen

schließlich dadurch ausgeschaltet, daß am unteren Ende des Mariotterohres, wie Fig. 2 zeigt, ein horizontales Plättchen angebracht wurde, welches das Blasenspiel in der Höhe wesentlich einschränkte, und daß der untere Quecksilberspiegel durch langsame Senkung des unteren Gefäßes mit einer Mikrometerschraube wirklich konstant gehalten wurde. Es ergab sich  $\eta_{\text{Hg}} = 0,01545 \pm 0,9\%$  bei 19,8°.

#### B. Viskosimeter mit horizontaler Kapillare

Gegenüber den unter A beschriebenen Anordnungen bietet die Anwendung einer horizontalen Kapillare zur Erzielung einer konstanten Druckhöhe offenbar sehr erhebliche Vorteile, wenn sich der ganze Fließvorgang in der Achse des Rohres vollzieht. Man kann zunächst daran denken, überhaupt nur einen Fließvorgang eines Fadens in einer Kapillare zu messen. Nachdem wir unsere



Untersuchungen aufgenommen hatten, wurden wir durch die 5. Auflage des Handbuches von OSTWALD-LUTHER darauf aufmerksam, daß ein entsprechendes Verfahren für physiologische Zwecke<sup>1)</sup> bereits einmal anzuwenden versucht wurde. Wie sich jedoch aus unseren Versuchen ergab, ist dieses Verfahren insbesondere bei Stoffen mit hoher Oberflächenspannung nicht möglich. Es geht dies aus folgenden Versuchen an Quecksilber hervor. Es wurde in einer horizontalen Glaskapillare von  $\sim 0,4$  mm Durchmesser und  $\sim 70$  cm Länge mit Hilfe eines mit Wassermanometer meßbaren Luftüberdruckes ein Quecksilberfaden bewegt. Es zeigte sich, daß ein gewisser Druck dazu gehört, den Faden überhaupt in Bewegung zu setzen. Die dann zu erzielende Geschwindigkeit ist recht genau proportional dem angewandten Überdruck. Diese Zusammenhänge

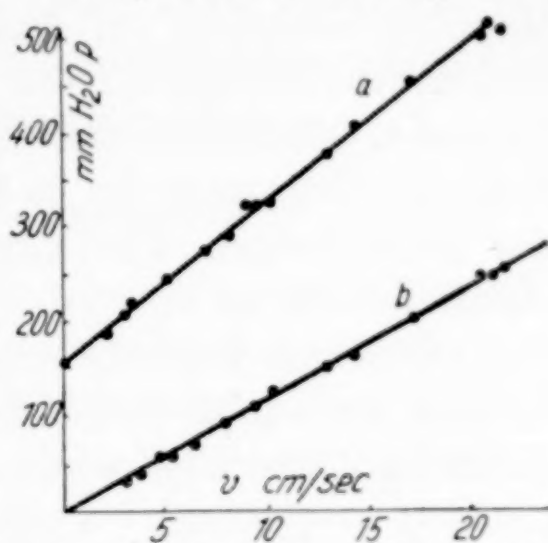


Fig. 3. Geschwindigkeit eines Hg-Fadens in Abhängigkeit vom Druck

gehen aus der Kurve *a* der Fig. 3 hervor. Ihre Deutung ist folgende: Wenn ein Flüssigkeitsfaden durch eine Kapillare bewegt wird, bzw. ein einseitiger Druck auf ihn ausgeübt wird, so wird die freie Flüssigkeitsoberfläche etwas im Sinne der Fig. 4 deformiert. Dies bedeutet, daß die Oberflächenspannungen an den beiden ursprünglich gleichen Oberflächen sich nicht mehr völlig kompensieren, sondern ein Gegen-



Fig. 4. Oberfläche eines Fadens bei einseitigem Druck

druck gegen den ausübenden Druck zustande kommt. Daher ist der für die Fortbewegung zur Verfügung stehende Druck kleiner als der ausgeübte und gemessene Gesamtdruck. Man kann versuchen, den auf der Druckachse Fig. 3 durch die Gerade *a* abgeschnittenen Druckbetrag (hier etwa 160 mm H<sub>2</sub>O) von dem Gesamtdruck abzuziehen und mit dem Restbetrag nach dem POISEUILLE'schen Gesetz die innere Reibung auszurechnen. Man erhält jedoch um etwa 25% zu große Reibungskonstanten. Dies kommt daher, daß bei der Erhöhung des Druckes über 160 mm beim Fließen des Tropfens noch weiterhin eine Veränderung der Oberfläche in dem oben genannten Sinne eintritt. Dieser weiterhin auftretende Fehler wird in der Fig. 3 kenntlich, wenn man mit den bekannten Werten der inneren Reibung die zu den erzielten Geschwindigkeiten gehörige

<sup>1)</sup> W. DIETER, Archiv für Augenheilkunde 96 (1925), 25.

Druckkurve aufzeichnet (Kurve *b*). Die Kurve *a* ist mehr geneigt als die Kurve *b*. Die Differenz der Neigungen stellt den genannten Fehler dar, der ohne weiteres nicht ausschaltbar ist, wenn er auch vielleicht in einfacher Beziehung zur Oberflächenspannung steht. Bei höheren Temperaturen bei Versuchen mit Zinn und Wasserstoffatmosphäre ergab sich bei dem Fließen des Tropfens in der Kapillare außerdem der große Übelstand, daß die Geschwindigkeit außerordentlich stark von geringen Verunreinigungen abhängt. Versuche, den Faden mit einem kurzen Faden Öls oder geschmolzenen Salzes an den beiden Enden laufen zu lassen, ergaben offenbar wegen der gegenläufigen Flüssigkeitsbewegung an der Grenzfläche eine starke Bremsung.

Die obigen Versuche zeigten aber bereits den Weg für die richtige Lösung, man muß offenbar die freien Oberflächen aus der eigentlichen Kapillare in ein weiteres Rohrstück verlegen. Es wurde deshalb

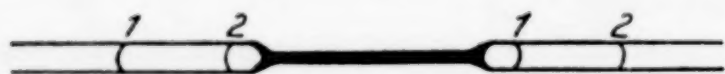


Fig. 5. Horizontales Viskosimeter

ein horizontales Viskosimeter, wie Fig. 5 zeigt, angefertigt. Die weiteren Rohrteile wurden so gewählt, daß

die Wirkung der Oberflächenkräfte sehr verkleinert ist, andererseits aber durch die Oberflächenspannung auch in den weiteren Teilen das Flüssigkeitsvolumen noch zusammengehalten wird. Man drückt nun mit einem gemessenen Gasdruck ein Flüssigkeitsvolumen zwischen den Marken *1 1* des Apparates zu den Marken *2 2*. Die geringe noch verbleibende Wirkung der Oberflächen kann man direkt messen, wenn man dieselbe Flüssigkeitsmenge nur im weiten Teil des Rohres bewegt. Bei Verwendung eines Flüssigkeitsvolumens von  $0,6379 \text{ cm}^3 \text{ Hg}$  und einem Kapillarradius von  $0,01889 \text{ cm}$ , einer Kapillarlänge von  $30 \text{ cm}$  erhielt man bei Drucken von  $234\text{--}585 \text{ cm}$  Wassersäule bei  $20^\circ$  Werte von  $\eta_{\text{Hg}} = 0,01545 \pm 1,5\%$ , ohne daß die Kapillare besonders ausgesucht war, wie dies eigentlich notwendig ist. Der für die Bewegung im weiteren Rohrteil notwendige Druck, um den der Gesamtdruck korrigiert wurde, belief sich hier nur auf einige Prozent des letzteren, ein Wert, der sich wohl auch noch verkleinern läßt.

**Breslau**, Technische Hochschule, Lehrstuhl für Metallkunde.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Oktober 1932.

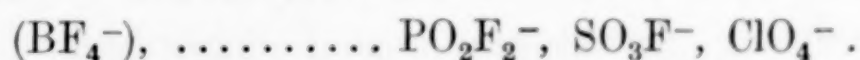


## Über Größenverhältnisse einiger komplexen Anionen und Gitterdimensionen Werner'scher Einlagerungsverbindungen vom Fluorit- bzw. Yttriumfluoridtypus

Von O. HASSEL und H. KRINGSTAD

Wenn es sich bei kristallochemischen Arbeiten um die Ermittlung von Größenverhältnissen komplexer Anionen handelt, dürften sich für deren genauere Ermittlung die WERNER'schen Einlagerungsverbindungen (etwa die Hexa-ammoniakate) besonders gut eignen. Es muß nämlich vorausgesetzt werden, daß die Polarisationswirkungen, die von solchen Kationen ausgehen, meistens sehr klein sind, so daß der Gitterbau im wesentlichen durch das Größenverhältnis der Ionen bedingt ist. Dieses Größenverhältnis liegt bei Berücksichtigung von Anionen wie etwa  $\text{J}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$  usw. offenbar überall zwischen Grenzen, die für die Fluoritstruktur (bzw. bei  $\text{AX}_3$ -Verbindungen für das Yttriumfluoridgitter) günstig sind, indem diese Strukturen für Verbindungen der entsprechenden Zusammensetzung sehr häufig aufgefunden werden.

In neuester Zeit hat H. SEIFERT<sup>1)</sup> sehr interessante zusammenfassende Arbeiten über die kristallchemische Vertretung der Sauerstoffe durch Fluor veröffentlicht und z. B. ausführlich die Übereinstimmung der folgenden einwertigen Anionen hervorgehoben (Diagonalverwandtschaft):



H. SEIFERT hat unter Berücksichtigung der Größe des Zentralkations sowie der Polarisierbarkeit der in Viererkoordination um dieses befindlichen Anionen geschlossen, daß die Größe dieser Anionen in der Reihenfolge  $\text{PO}_2\text{F}_2^-$ ,  $\text{SO}_3\text{F}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  abnimmt, indem ja in dieser Reihenfolge die Größe des Zentralkations abnimmt und die mittlere Polarisierbarkeit des Anions zunimmt. ( $\text{O}^{2-}$  ist stärker polarisierbar als  $\text{F}^-$ ). Diese Betrachtungsweise ist

<sup>1)</sup> H. SEIFERT, Fortschr. d. Mineral., Kristallogr. u. Petrogr. **14** (1929), 73; Z. Kristallogr. **81** (1932), 396; **82** (1932), 15.

sicher berechtigt, und würde für das hypothetische Ion  $\text{AlF}_4^-$  den größten Radius der ganzen Reihe ergeben. Wir sind aber gezwungen die eben erwähnten Ionen nicht mit  $\text{AlF}_4^-$ , sondern mit  $\text{BF}_4^-$  zu vergleichen; es wird nun die Frage sein, ob die Dimensionen dieses Ions durch den kleineren Radius und die damit zusammenhängenden größeren polarisierenden Eigenschaften des Zentralkations etwa, wie es H. SEIFERT annimmt, so weit heruntergedrückt werden, daß die kristallochemische Verwandtschaft des  $\text{BF}_4^-$  mit  $\text{ClO}_4^-$  besonders ausgeprägt wird. Versucht man die Abstände innerhalb der komplexen Ionen nach einer einfacheren Rechnung, etwa unter Anwendung der von W. H. ZACHARIASEN<sup>1)</sup> angegebenen Methode zu ermitteln, so findet man, daß die Dimensionen wirklich in der Reihenfolge  $\text{SO}_3\text{F}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  abnehmen, daß aber die Dimensionen des  $\text{ClO}_4^-$ -Ions etwa mitten zwischen den Dimensionen der Ionen  $\text{SO}_3\text{F}^-$  und  $\text{BF}_4^-$  liegen sollten. Zur experimentellen Festlegung der Größenverhältnisse der betreffenden Ionen haben wir einige Salze der Kationen  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  und  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  untersucht.<sup>2)</sup> Die Ergebnisse sind der Zusammenstellung der betreffenden Gitterkonstanten (Tabelle 1) zu entnehmen.<sup>3)</sup> Man sieht, daß im Falle der Nickelhexamminverbindungen die Reihenfolge der Größe der Ionen  $\text{SO}_3\text{F}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  und  $\text{BF}_4^-$  tatsächlich die erwartete ist, daß jedoch eine besonders große Übereinstimmung nicht zwischen  $\text{ClO}_4^-$  und  $\text{BF}_4^-$  besteht, sondern dagegen zwischen den Ionen  $\text{ClO}_4^-$  und  $\text{SO}_3\text{F}^-$ . Leider stand uns im Augenblick kein Präparat von  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_3\text{F}$  zur Verfügung; die Bestimmung ihrer Gitterkonstante soll jedoch bald durchgeführt werden.

Die bisher erwähnten Verbindungen kristallisieren alle mit Strukturen, welche der Fluoritstruktur analog sind, während die entsprechenden Verbindungen des dreiwertigen Kobalts wie es scheint, durchweg Strukturen analog denjenigen des Yttriumfluorids besitzen. Vergleicht man die in der Literatur angegebenen

<sup>1)</sup> W. H. ZACHARIASEN, Z. Kristallogr. **80** (1931), 137.

<sup>2)</sup> Wir müssen in diesem Zusammenhange darauf aufmerksam machen, daß von G. BALZ (in der Professor W. BILTZ zu seinem 50. Geburtstag überreichten Festschrift) aus eigenen Dichtemessungen an Perchloraten und Borfluoriden, sowie entsprechenden Messungen von W. BILTZ u. E. BIRK den Schluß gezogen hat, daß die Perchlorate merklich höhere Molvolumina besitzen. Die Differenzen betragen bei den Hexamminsalzen des  $\text{Co}^{\text{II}}$  und  $\text{Co}^{\text{III}}$  4—5%, während die einzelnen Dichtemessungen auf etwa 1% richtig sein dürften.

<sup>3)</sup> Mehrere der untersuchten Präparate hat uns Herr Dr. G. BALZ in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt.



Tabelle 1  
Gefundene Gitterkonstanten (in Å).

	$\text{ClO}_4^-$		$\text{SO}_3\text{F}^-$		$\text{BF}_4^-$
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	11,41	$\Delta = 0,06$	11,47	$\Delta = - 0,20$	11,27
	$\Delta = 0,04$				$\Delta = 0,04$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	11,45				11,31
	$\Delta = - 0,07$				
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	11,38				

Gitterkonstanten der beiden Verbindungen  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{J}_2$  (10,92 Å)<sup>1)</sup> und  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{J}_3$  (10,88 Å)<sup>2)</sup>, fällt es auf, daß trotz des Einbaues weiterer J-Atome in die Struktur des Dijodids das Elementarvolumen des Trijodids kleiner ist als dasjenige des Dijodids. Durch die mitgeteilten Bestimmungen der Gitterkonstanten der entsprechenden Perchlorate (11,45 und 11,38 Å)<sup>3)</sup> ist festgestellt worden, daß dasselbe für die Perchlorate gilt. Die Frage nach dem Molvolumina der Hexamminsalze des dreiwertigen und des zweiwertigen Kobalts hat W. BILTZ in seinen wichtigen volumchemischen Arbeiten an der Hand eines großen Beobachtungsmaterials ausführlich behandelt und ist zu dem Schluß gekommen, daß der Statistik nach die Luteosalze vielleicht etwas kleinere Volumina aufweisen als die entsprechenden Kobaltohexammine, daß der Unterschied jedoch eben an der Grenze des meßbaren lag. Im Falle der Perchlorate findet BILTZ z. B. einen Unterschied der Molvolumina kleiner als 0,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, während die Molvolumina selbst, aus den Dichten ermittelt, mit Fehler behaftet sein können, die 0,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> übersteigen.<sup>4)</sup> Diese Tatsache, daß Verbindungen des dreiwertigen  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6$ -Komplexes mit  $\text{YF}_3$ -Struktur kleinere Gitterkonstanten haben als die Verbindungen des zweiwertigen Hexammin-

<sup>1)</sup> P. STOLL, Dissert. Zürich 1926. Vgl. weiter unten.

<sup>2)</sup> R. W. G. WYCKOFF, T. P. MC CUTCHEON, Am. Journ. Science **13** (1927), 223; O. HASSEL, Norsk Geolog. Tidsskrift **10** (1928), 92. In den Arbeiten von K. MEISEL u. W. TIEDJE, Z. anorg. u. allg. Chem. **164** (1927), 223 und H. HENTSCHEL u. F. RINNE, Sächs. Akad. d. Wiss., Math.-Phys. Kl., Bd. LXXIX (1927) wird von einer Präzisionsbestimmung der Gitterkonstante abgesehen.

<sup>3)</sup> O. HASSEL u. G. BÖDTKER NÄSS, Z. anorg. u. allg. Chem. **174** (1928), 24, geben schon 11,38 an, R. W. G. WYCKOFF, S. B. HENDRICKS u. T. P. MC CUTCHEON, Am. Journ. Science **13** (1927), 388 den Wert 11,39.

<sup>4)</sup> Vgl. hierzu W. BILTZ und E. BIRK, Z. anorg. u. allg. Chem. **127** (1923), 34, wo die nahe Übereinstimmung der Volumina der Luteosalze und Hexamminkobaltosalze das erstemal nachgewiesen wurde, weiter die Arbeiten derselben Autoren, Z. anorg. u. allg. Chem. **134** (1924), 128; **153** (1926), 115.

komplexes mit Fluoritstruktur, kann unmittelbar in Parallele gesetzt werden zu dem entsprechenden Befunde bei den Hochtemperaturformen des  $\text{PbF}_2$  bzw.  $\text{BiF}_3$ , wo die Gitterkonstanten 5,93 bzw. 5,85 Å betragen.<sup>1)</sup> Wir können deshalb keineswegs der Auffassung C. GOTTFRIED's zustimmen, der diese Erscheinung als „erstaunlich“ bezeichnet.<sup>2)</sup> Man kann zwar vorläufig nicht den Wirkungsradius des  $\text{Bi}^{3+}$  mit großer Genauigkeit angeben, muß aber mit Bestimmtheit annehmen können, daß dieser Wirkungsradius kleiner ist als derjenige des  $\text{Pb}^{2+}$ . Es ist auch sicher anzunehmen, daß die Gitterkonstante in der  $\text{YF}_3$ -Struktur durch den kleinsten Abstand Kation–Anion bestimmt wird, so daß die Gitterkonstante des  $\text{BiF}_3$  also wirklich kleiner sein soll als diejenige des  $\text{PbF}_2$ .

Die große Übereinstimmung bei den entsprechenden Kobalt- und Nickelsalzen sowohl in bezug auf Gitterdimensionen (Tabelle 1), wie in bezug auf Intensitäten der Röntgeninterferenzen (Tabelle 2), war natürlich zu erwarten; sehr merkwürdig erscheint demgegenüber

Tabelle 2

Indizierung	Intensität		
	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{SO}_3\text{F})_2$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{BF}_4)_2$
1 1 1	Mit. st.	m. st.	st.
$\beta$ 2 2 0	schw.	schw.	schw.
2 2 0	sehr st.	sehr st.	sehr st.
$\beta$ 3 1 1	schw. -	schw. -	nicht beob.
3 1 1	m. st. -	m. st. -	m. st. -
4 0 0	sehr st.	sehr st.	sehr st.
4 2 0	schw.	schw.	m. st.
$\beta$ { 3 3 3	schw. -	schw. -	schw. -
5 1 1	schw. -	schw. +	nicht beob.
4 2 2	schw. -	schw. +	nicht beob.
{ 3 3 3	st.	st.	st.
{ 5 1 1	st.	st.	st.
$\beta$ 5 3 1	schw. +	schw.	schw.
4 4 0	st.	m. st.	schw. -
5 3 1	st.	st.	sehr st.
6 2 0	st.	st.	schw.
4 4 4	schw.	nicht beob.	nicht beob.
7 1 1	m. st.	schw. +	st.
6 4 2	m. st.	m. st.	schw.
{ 5 5 3	schw. +	schw.	schw.
7 3 1	schw. +	schw.	schw.
6 6 0	m. st.	schw.	schw.
5 5 5	schw. +	schw.	schw.
8 4 0	schw.	schw.	schw.

<sup>1)</sup> O. HASSEL u. SIGURD NILSSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 172.

<sup>2)</sup> C. GOTTFRIED, Fortschr. d. Röntgenforschung, Akad. Verlagsges. Leipzig 1931, S. 184.



der Befund P. STOLL's<sup>1)</sup>, daß die Gitterkonstante des Hexamminkobaltochlorids nur 9,87 Å beträgt, während von WYCKOFF<sup>2)</sup> für das entsprechende Nickelsalz eine Gitterkonstante von 10,09 angegeben wird. Der Vergleich der entsprechenden Bestimmungen der Jodide ergibt ebenfalls eine größere Gitterkonstante für die Kobaltverbindung. Wir halten es für sehr wahrscheinlich, daß diese Diskrepanzen auf falschen Gitterkonstantenbestimmungen beruhen, obwohl wir im Falle des  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{J}_2$  den von STOLL angegebenen Wert (10,92) bis auf  $\pm 0,01$  Å für richtig halten.

Benutzt man für die Wirkungsradien der  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  und  $\text{J}^-$ -Ionen die GOLDSCHMIDT'schen Werte mit 2,7% Erhöhung (wegen Umrechnung auf Achterkoordination) nämlich 1,86, 2,01 und 2,26 Å, so berechnet man aus den WYCKOFF'schen Daten der Hexamminhalogenide des zweiwertigen Nickels einen Wirkungsradius des  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ -Ions von bzw. 2,51, 2,53 und 2,51, d. h. im Mittel 2,52 Å. Aus unseren Bestimmungen des entsprechenden Perchlorats, Fluorosulfonats und Borfluorids des Hexamminnickelo-Ions bekommt man für die Wirkungsradien des Perchlorations, Fluorosulfonations und Borfluoridions die Werte:

$$R_{\text{ClO}_4^-} = 2,42 \text{ Å},$$

$$R_{\text{SO}_3\text{F}^-} = 2,45 \text{ Å},$$

$$R_{\text{BF}_4^-} = 2,36 \text{ Å}.$$

Aus diesen Wirkungsradien der komplexen Anionen, sowie aus unseren Gitterkonstanten des Perchlorats und Borfluorids des Hexamminkobaltoions bekommen wir übereinstimmend für den Wirkungsradius dieses Ions einen Wert von 2,54 Å. Es erscheint somit tatsächlich möglich, mit erheblicher Genauigkeit den Begriff der Wirkungsradien auch auf diese komplexen Ionen auszudehnen.<sup>3)</sup> Wie man sieht, sind die Ionen  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  und  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  in bezug auf Größe sehr ähnlich; die Radien unterscheiden sich nur um 0,02 Å. Der entsprechende Unterschied der Ionenradien von  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  beträgt nach GOLDSCHMIDT 0,04 Å. Nach den eben mitgeteilten Daten darf es wohl mit Sicherheit behauptet werden, daß die Halogenide des Hexamminkobaltoions nicht kleinere Gitterdimensionen aufweisen werden als die entsprechenden Nickelsalze. Wir sollen

<sup>1)</sup> P. STOLL, l. c.

<sup>2)</sup> R. W. G. WYCKOFF, Journ. Am. chem. Soc. 44 (1922), 1239.

<sup>3)</sup> Das Radienverhältnis  $R_A/R_X$  ist bei allen bisher untersuchten komplexen  $A X_2$ -Verbindungen mit Fluoritgitter bedeutend größer als 0,73.

demnächst eine Präzisionsbestimmung der betreffenden Gitterkonstanten in Angriff nehmen.<sup>1)</sup>

Die Ausmessungen der Pulverdiagramme mit NaCl als Vergleichssubstanz, aus denen die neu bestimmten Gitterkonstanten berechnet worden sind, finden sich am Schluß der Arbeit tabellarisch zusammengestellt.

Tabelle 3

Gitterkonstantenbestimmungen mit NaCl als Vergleichssubstanz

a) Bestimmung der Gitterkonstante des  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{BF}_4)_2$ . Cu-Strahlung

2 e in cm		Indizierung		$\theta/2$		Gitterkonstante
NaCl	Ni-Verb.	NaCl	Ni-Verb.	NaCl	Ni-Verb.	
13,56		2 2 0		22° 45'		
	14,20		5 3 1		23° 50'	11,266
	15,23		6 2 0		25° 34,2'	11,270
	16,03		6 2 2		26° 56'	11,268
16,82		2 2 2		28° 16,2'		
	17,36		7 1 1		29° 12,7'	11,261
	18,26		6 4 2		30° 43,5'	11,271
	18,80		5 5 3		31° 38,8'	11,265
	19,67		8 0 0		33° 7,8'	11,263
	20,34		8 2 0		34° 16,3'	11,268
22,35		4 2 0		37° 41,8'		

A-Mittel =  $(11,267 \pm 0,001)$  Å. Spez. Gewicht berechnet = 1,543.

b) Bestimmung der Gitterkonstante des  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$ . Fe-Strahlung

2 e in cm		Indizierung		$\theta/2$		Gitterkonstante
NaCl	Ni-Verb.	NaCl	Ni-Verb.	NaCl	Ni-Verb.	
6,03		2 2 0		29° 4,3'		
	6,235		5 3 1		30° 4,7'	11,414
	6,69		6 2 0		32° 23,6'	11,415
7,51		2 2 2		36° 31,4'		
	7,66		7 1 1		37° 15,7'	11,405
	8,09		6 4 2		39° 22,7'	11,405
	8,33		7 3 1		40° 21,7'	11,411
8,91		4 0 0		43° 25'		
	9,42		6 6 0		45° 57,9'	11,412
	9,67		5 5 5		47° 12,8'	11,410
10,27		4 2 0		50° 12,6'		

A-Mittel =  $(11,410 \pm 0,002)$  Å. Spez. Gewicht berechnet = 1,598.

<sup>1)</sup> Es ist anzunehmen, daß die mitgeteilten Wirkungsradien durch diese Neubestimmung eine kleinere Abänderung erfahren werden.



c) Bestimmung der Gitterkonstante des  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{SO}_3\text{F})_2$ . Cu-Strahlung

2 e in cm		Indizierung		$\theta/2$		Gitter- konstante
NaCl	N-iVerb.	NaCl	Ni-Verb.	NaCl	Ni-Verb.	
13,46	13,84	2 2 0	5 3 1	22° 45'	23° 23'	11,471
	14,87		6 2 0		25° 6'	11,473
16,76	17,84	2 2 2	6 4 2	28° 16,2'	30° 7'	11,476
	18,36		5 5 3		31° 0,9'	11,470
	20,49		6 6 0		34° 40,6'	11,475
	21,75		8 4 0		36° 52,2'	11,471
22,23		4 2 0		37° 41,8'		

A-Mittel =  $(11,473 \pm 0,001)$  Å. Spez. Gewicht berechnet = 1,567.d) Bestimmung der Gitterkonstante des  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{ClO}_4)_2$ . Fe-Strahlung

2 e in cm		Indizierung		$\theta/2$		Gitter- konstante
NaCl	Co-Verb.	NaCl	Co-Verb.	NaCl	Co-Verb.	
4,12	5,03	2 0 0	4 2 2	20° 6'	24° 29,4'	11,452
	5,35		5 1 1		26° 2'	11,448
5,98	6,165	2 2 0	5 3 1	29° 4,3'	29° 58,7'	11,449
	6,64		6 2 0		32° 18,5'	11,442
7,50	8,05	2 2 2	6 4 2	36° 31,4'	39° 11,6'	11,451
	8,31		5 5 3		40° 27,3'	11,448
8,92	9,395	4 0 0	6 6 0	43° 25'	45° 46,5'	11,450
10,29		4 2 0			50° 12,6'	

A-Mittel =  $(11,449 \pm 0,001)$  Å. Spez. Gewicht berechnet = 1,582.e) Bestimmung der Gitterkonstante des  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2$ . Fe-Strahlung

2 e in cm		Indizierung		$\theta/2$		Gitter- konstante
NaCl	Co-Verb.	NaCl	Co-Verb.	NaCl	Co-Verb.	
4,16	4,64	2 0 0	4 2 0	20° 6'	22° 28'	11,316
	5,43		5 1 1		26° 21,7'	11,320
5,98	6,26	2 2 0	5 3 1	29° 4,3'	30° 26,1'	11,296
	6,72		6 2 0		32° 43,4'	11,313
7,49	7,73	2 2 2	7 1 1	36° 31,4'	37° 40,8'	11,298
	8,17		6 4 2		39° 48,1'	11,305
8,92	9,86	4 0 0	5 5 5	43° 25'	47° 47,7'	11,306
10,27		4 2 0		50° 12,6'		

A-Mittel =  $(11,308 \pm 0,001)$  Å. Spez. Gewicht berechnet = 1,526.

f) Bestimmung der Gitterkonstante des  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$ . Fe-Strahlung

2 $e$ in cm		Indizierung		$\vartheta/2$		Gitter- konstante
NaCl	Co-Verb.	NaCl	Co-Verb.	NaCl	Co-Verb.	
4,04		2 0 0		20° 6'		
	4,965		4 2 2		24° 36,6'	11,375
	5,29		5 1 1		26° 11,7'	11,382
5,88		2 2 0		29° 4,3'		
	6,58		6 2 0		32° 29,0'	11,386
7,41		2 2 2		36° 31,4'		
	7,57		7 1 1		37° 19,4'	11,389
	7,995		6 4 2		39° 28,2'	11,383
	9,33		6 6 0		46° 6,8'	11,385
	9,99		8 4 0		49° 21,6'	11,389
10,15		4 2 0		50° 12,6'		
	10,70				52° 51'	11,382
11,63		4 2 2		57° 19,5'		

A-Mittel =  $(11,384 \pm 0,002)$  Å. Spez. Gewicht berechnet = 2,055.

**Oslo**, Mineralogisches Institut der Universität. Oktober 1932.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Oktober 1932.



## Über die Legierungen des Goldes mit Antimon

Von A. T. GRIGORJEW<sup>1)</sup>

Mit einer Figur im Text

Die Legierungen des Goldes mit Antimon dienten nicht selten als Gegenstand einzelner Beobachtungen verschiedener Forscher, sie sind jedoch selten systematisch untersucht worden.

Im Jahre 1888 hat W. C. ROBERTS-AUSTEN<sup>2)</sup> eine Untersuchung der mechanischen Eigenschaften einiger Legierungen des Goldes mit geringem Gehalte von verschiedenen Beimengungen und unter diesen mit 0,2% Sb angestellt; Beobachtungen über das Kleingefüge dieser Legierung waren etwas später in der Untersuchung von F. OSMOND und W. C. ROBERTS-AUSTEN<sup>3)</sup> ausgeführt worden. F. ROESSLER<sup>4)</sup> erhielt beim Zusammenschmelzen von Gold und Antimon in verschiedenen Proportionen und nach Behandeln der erzielten Legierungen mit Salzsäure einen unlöslichen Rest, welcher nach der Zusammensetzung der Verbindung  $\text{Au}_3\text{Sb}$  nahekommt, deren Existenz ROESSLER auf Grund seiner Untersuchungen für wahrscheinlich hält.

Eine systematische Untersuchung der Gold-Antimonlegierungen ist zum erstenmal von R. VOGEL<sup>5)</sup> ausgeführt worden, welcher das Schmelzdiagramm und das Kleingefüge untersuchte. Dabei wurde festgestellt, daß Gold und Antimon beim Zusammenschmelzen die Verbindung  $\text{AuSb}_2$  bilden, welche unter Zersetzung bei  $460^\circ$  schmilzt und beim Erkalten mit Gold ein mechanisches Gemisch mit einem Eutektikum bei 24 Gew.-% Sb bildet.

Mit einem Überschuß von Antimon gibt die Verbindung  $\text{AuSb}_2$  ebenso ein mechanisches Gemisch, welches kein Eutektikum enthält. In letzter Zeit hat L. NOWACK<sup>6)</sup> die Einwirkung von verschiedenen Beimengungen (Blei, Wismut, Antimon u. a.) auf die Struktur und

<sup>1)</sup> Von E. FRITZMAN ins Deutsche übertragen.

<sup>2)</sup> W. C. ROBERTS-AUSTEN, Phil. Trans. **179** (1888), 339.

<sup>3)</sup> W. C. ROBERTS-AUSTEN, Bull. Soc. encour. [5] **1** (1896), 1136.

<sup>4)</sup> F. ROESSLER, Z. anorg. Chem. **9** (1895), 31.

<sup>5)</sup> R. VOGEL, Z. anorg. Chem. **50** (1906), 151.

<sup>6)</sup> L. NOWACK, Z. Metallkunde **19** (1927), 238.

die Bearbeitung des Goldes und dessen Legierungen studiert. Er hatte gefunden, daß Legierungen mit 3% und 1% Sb einer mechanischen Bearbeitung unzugänglich sind und daß bei Abnahme des Antimongehaltes bis auf 0,1% Sb eine genügend plastische Legierung erzielt wird.

Die gegenwärtige Untersuchung verfolgt den Zweck, die Gold-Antimonlegierungen unter Anwendung der elektrischen Leitfähigkeitsmethode näher zu untersuchen; vorher aber soll die thermische Analyse des Diagrammes in der Nähe der Verbindung  $\text{AuSb}_2$  ausgeführt werden.

#### Die thermische Analyse

Zur Untersuchung wurde Antimon, Marke KAHLBAUM, und durch Oxalsäure gefälltes Gold gewählt. Die Legierungen wurden im Kryptolofen in Graphittiegeln unter einer Schicht von Holzkohlepulver dargestellt. Die Abkühlungskurven wurden mit Hilfe des KURNAKOW'schen Registrierungs-pyrometers<sup>1)</sup> notiert. Alle Legierungen wurden auf Gold analysiert, indem dasselbe durch Oxalsäure in Gegenwart von Weinsäure zwecks Zurückhalten von Antimon in der Lösung gefällt wurde. Die Graduierung des Apparates geschah durch Auftragen der Abkühlungskurven der reinen Metalle auf lichtempfindliches Papier:

Pb — 327,4°, Zn — 419,4°, Sb — 630°.

Ein Millimeter der Apparatskala entsprach 2,92—3,68°.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der thermischen Analyse angeführt und auf Fig. 1 sind dieselben graphisch (durch Kreise) dargestellt. Ebenso sind zum Vergleich die Daten von R. VOGEL mit Kreuzen bezeichnet; die Ergebnisse beider Untersuchungen stimmen innerhalb der Fehlergrenze des Versuchs überein, wie aus dem Diagramm zu ersehen ist.

Tabelle 1

Gew.-% Sb	Atom-% Sb	Anfang der Kristallisation	Ende der Kristallisation	
			Eutektikum	Übergangspunkt
0	0	1063	—	—
32,00	43,57	402	358	—
37,56	49,68	418	356	—
39,89	52,12	424	356	—
43,62	55,93	442	351	—
46,81	59,08	449	351	—
50,51	62,61	451	351	—
54,65	66,41	446	355	—

<sup>1)</sup> Journ. Russ. chem. Ges. **36** (1904), 341; Z. anorg. Chem. **42** (1904), 184.



Tabelle 1 (Fortsetzung)

Gew.-% Sb	Atom-% Sb	Anfang der Kristallisation	Ende der Kristallisation	
			Eutektikum	Übergangspunkt
56,16	67,76	453	343	—
57,45	68,90	474	—	452
62,41	73,15	487	—	443
64,71	75,05	517	—	465
68,16	77,84	532	—	463
72,07	80,89	554	—	461
78,00	85,32	565	—	458
84,00	89,60	585	—	459
100,00	100,00	630	—	—

Elektrische Leitfähigkeit der Gold-Antimonlegierungen

Das Zusammenschmelzen von Gold und Antimon bei der Darstellung von Mustern für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit geschah unter einer Schicht aus Lithium- und Calciumchlorid und in einigen Fällen auch ohne Schutzschicht in Porzellantiegeln. Das Einsaugen der flüssigen Legierung wurde nach der Methode N. I. STEPANOW<sup>1)</sup> in vorher

<sup>1)</sup> N. I. STEPANOW, Journ. Russ. chem. Ges. 40 (1908), 1448; 44 (1912), 326; Z. anorg. Chem. 60 (1908), 209.

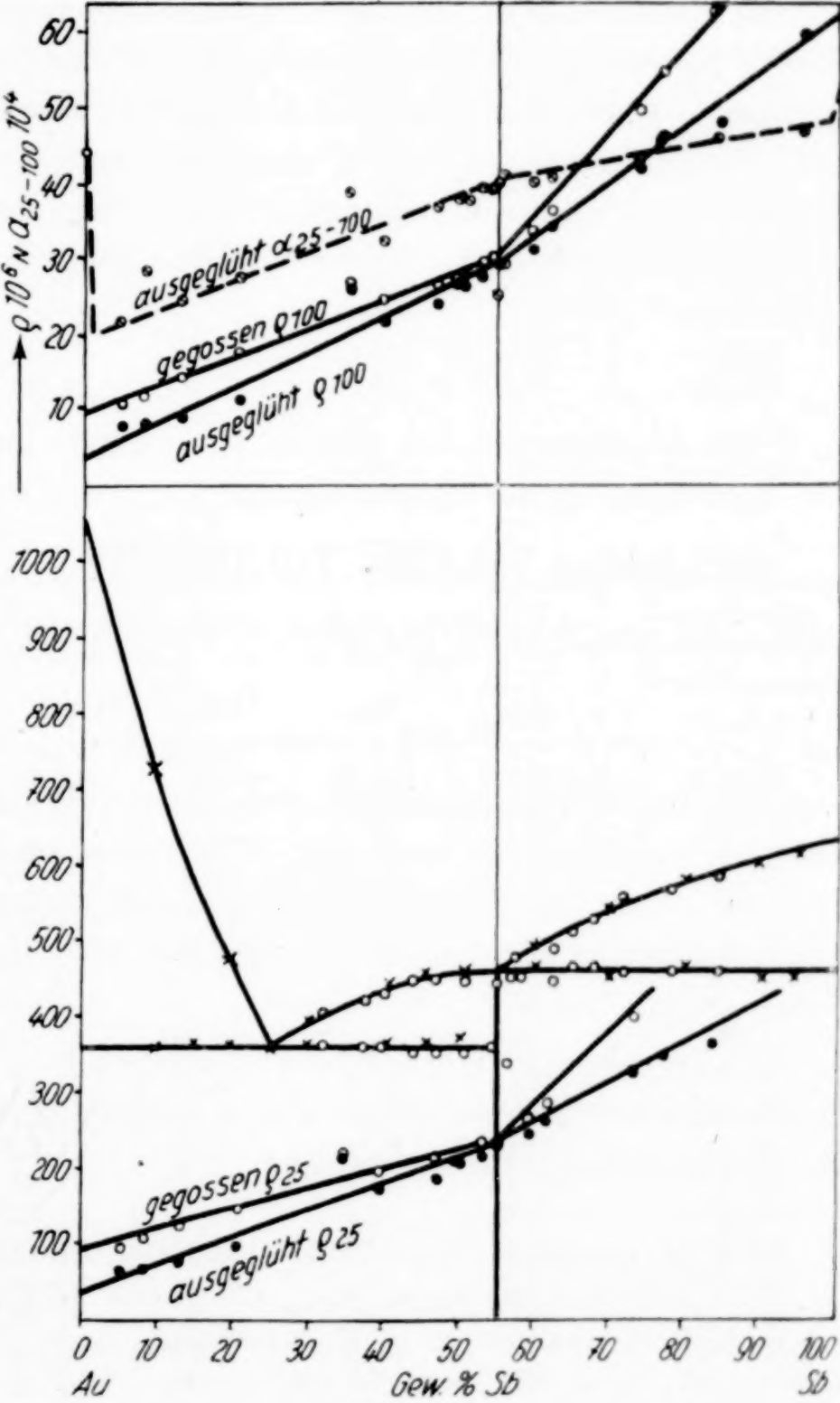


Fig. 1

auf dem Brenner erhitzte Glasröhrchen ausgeführt. Die noch erhitzten Röhrchen wurden mit kaltem Wasser angefeuchtet, wodurch das Glas mit zahllosen Rissen bedeckt wurde und sich leicht von der Metallegierung entfernen ließ. Im ganzen Verlauf des Diagramms zeichneten sich die Legierungen durch große Sprödigkeit aus.

Der Durchmesser des Stabes wurde mit einer Genauigkeit bis 0,002—0,003 mm bestimmt, die Länge zwischen den Messern der Klemmen wurde mit einer Genauigkeit bis 0,1 mm gemessen.

Die Bestimmung des elektrischen Widerstandes wurde mit Hilfe der THOMSON'schen Doppelbrücke im Vaseline-thermostaten bei 25° und 100° ausgeführt. Eine ausführliche Beschreibung der Apparatur und der Methodik ist in den Abhandlungen von N. PUSCHIN und M. MAXIMENKO<sup>1)</sup>, N. I. STEPANOW<sup>2)</sup>, N. S. KURNAKOW und S. F. ŽEMCZUŽNY<sup>3)</sup> gegeben. Die Beobachtungen wurden mit gegossenen und ausgeglühten Legierungen angestellt; zum Ausglühen wurden die in Glasröhren eingeschmolzenen Stäbe 5 Tage lang bei 300° erhitzt. Der spezifisch elektrische Widerstand in Ohm wurde nach der Formel berechnet:

$$\varrho = \frac{\pi d^2}{4} \cdot \frac{R}{l},$$

wo  $d$  der Durchmesser des Stabes,  $l$  die Länge zwischen den Messern der Klemmen,  $R$  der Ausschlag auf der THOMSON'schen Brücke ist.

Die spezifisch elektrische Leitfähigkeit  $\lambda = \frac{1}{\varrho}$ . Der Temperaturkoeffizient wurde nach der Formel berechnet:

$$\alpha_{25-100} = \frac{\varrho_{100} - \varrho_{25}}{100 \cdot \varrho_{25} - 25 \cdot \varrho_{100}}.$$

Die Werte des spezifisch elektrischen Widerstandes, der elektrischen Leitfähigkeit und des Temperaturkoeffizienten für Gold sind den Arbeiten von P. J. SALDAU<sup>4)</sup> entnommen und diejenigen für Antimon aus den Daten von DE HAAS und GEHLHÖFF (LANDOLT-BOERNSTEINS Tabellen) berechnet.

Die berechneten Werte sind in Tabelle 2 und 3 angeführt, zwecks Anschaulichkeit auf derselben Fig. 1 graphisch dargestellt, wo auch das Schmelzdiagramm aufgetragen ist.

<sup>1)</sup> M. MAXIMENKO, Journ. Russ. chem. Ges. **41** (1909), 500.

<sup>2)</sup> N. I. STEPANOW, Journ. Russ. chem. Ges. **44** (1912), 910.

<sup>3)</sup> N. S. KURNAKOW u. S. F. ŽEMCZUŽNY, Journ. Russ. chem. Ges. **41** (1909), 1182; Z. anorg. Chem. **64** (1910), 149.

<sup>4)</sup> P. J. SALDAU, Ber. Inst. f. Phys. Chem. Anal. **3**, Lief. 1 (1926), 211.



Tabelle 2  
Legierungen in gegossenem Zustande

Gew.-% Sb	Atom-% Sb	Spez. elektrischer Widerstand $\varrho \cdot 10^6$		Spez. elektrische Leitfähigkeit $\lambda \cdot 10^{-4}$		Temperatur- koeffizient des Widerstandes $\alpha_{25-100}$
		25°	100°	25°	100°	
4,33	6,99	9,44	10,49	10,59	9,53	0,00154
7,92	12,37	10,72	11,95	9,33	8,37	0,00159
13,14	19,88	12,76	14,28	7,83	7,01	0,00164
20,37	29,56	15,14	18,07	6,60	5,54	0,00275
35,02	46,93	21,93	27,69	4,56	3,61	0,00384
39,87	52,10	20,15	24,68	4,96	4,05	0,00324
46,07	58,36	21,42	26,66	4,67	3,75	0,00355
49,45	61,61	22,11	27,85	4,52	3,59	0,00379
50,52	62,62	22,16	27,98	4,51	3,57	0,00259
53,27	65,16	23,51	29,68	4,25	3,37	0,00385
53,92	65,75	23,78	30,26	4,21	3,31	0,00400
54,64	66,40	23,06	24,76	4,34	4,04	0,00100
54,92	66,65	23,07	29,53	4,34	3,34	0,00412
58,84	70,11	26,72	33,62	3,74	2,98	0,00377
61,75	72,59	28,48	35,79	3,52	2,79	0,00374
72,9	81,53	40,28	49,50	2,48	2,02	0,00330
76,79	84,45	45,62	54,71	2,11	1,83	0,00284
83,50	89,25	52,22	62,71	1,92	1,60	0,00287
95,00	96,89	65,88	79,53	1,52	1,26	0,00297

Tabelle 3  
Ausgeglühte Legierungen

Gew.-% Sb	Atom-% Sb	Spez. elektrischer Widerstand $\varrho \cdot 10^6$		Spez. elektrische Leitfähigkeit $\lambda \cdot 10^{-4}$		Temperatur- koeffizient des Widerstandes $\alpha_{25-100}$
		25°	100°	25°	100°	
0	0	2,296	2,986	43,540	33,492	0,00445
4,33	6,93	6,42	7,41	15,57	13,50	0,00215
7,92	12,37	6,51	7,70	15,37	12,99	0,00260
13,14	19,88	7,57	8,87	13,21	11,27	0,00244
20,37	29,56	9,65	11,49	10,37	8,70	0,00273
35,02	46,93	21,42	27,08	4,67	3,69	0,00386
39,87	52,10	17,95	22,04	5,57	4,54	0,00328
46,07	58,36	18,69	23,44	5,35	4,27	0,00371
49,45	61,61	21,26	26,76	4,70	3,74	0,00377
50,52	62,62	21,14	26,62	4,73	3,76	0,00378
53,27	65,16	22,04	28,09	4,54	3,56	0,00403
53,92	65,75	23,57	30,00	4,24	3,33	0,00400
54,64	66,40	23,09	29,45	4,33	3,40	0,00404
54,92	66,65	23,12	29,64	4,33	3,37	0,00415
58,84	70,11	24,64	31,46	4,06	3,18	0,00406
61,75	72,59	26,67	34,10	3,75	2,93	0,00410
72,90	81,53	32,56	42,04	3,07	2,38	0,00430
76,79	84,45	35,15	45,91	2,85	2,18	0,00455
83,50	89,26	36,79	48,16	2,72	2,08	0,00460
95,00	96,89	45,42	59,74	2,20	1,67	0,00470
100,00	100,00	44,06	59,02	2,27	1,69	0,00509

Die Veränderung des spezifisch elektrischen Widerstandes und der elektrischen Leitfähigkeit wie auch der Temperaturkoeffizienten mit der Änderung der Zusammensetzung findet längs einer geraden Linie zu beiden Seiten der Ordinate mit 66,66 Atom-% Sb statt, wie dieses einem mechanischen Gemische aus zwei Komponenten eigen ist. In der Ordinate 66,66 Atom-% Sb schneiden sich die Linienabschnitte unter einem gewissen Winkel unter Bildung eines Singulärpunktes, der der chemischen Verbindung  $\text{AuSb}_2$  entspricht.

Hier sei noch bemerkt, daß der durch das Schneiden der geraden Linienabschnitte gebildete Winkel für den spezifisch elektrischen Widerstand bei 25 und 100° ein mehr spitzer für gegossene und ein mehr stumpfer für ausgeglühte Legierungen ist.

Beim Fortsetzen der geraden Linien bis zum Schneiden mit der Ordinate der reinen Metalle werden auf den Ordinaten die Größenwerte des Temperaturkoeffizienten des spezifisch elektrischen Widerstandes und der elektrischen Leitfähigkeit vermerkt, welche sich bedeutend von den festgestellten Angaben für die reinen Substanzen unterscheiden; besonders ist dieses für den Temperaturkoeffizienten des Goldes bemerkbar. Offenbar ist es das Resultat der Bildung fester Lösungen von geringer Konzentration des Goldes in Antimon und umgekehrt.

Die Methode der elektrischen Leitfähigkeit lieferte also Resultate, die identisch mit den Daten der thermischen Analyse sind, sie bestätigte die Existenz der chemischen von R. VOGEL gefundenen Verbindung  $\text{AuSb}_2$  und machte die Existenz fester Lösungen von geringer Goldkonzentration in Antimon und umgekehrt von Antimon in Gold wahrscheinlich.

Bei der Ausführung dieser Arbeit benutzte ich öfters die Ratschläge des Akad. N. S. KURNAKOW, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen innigsten Dank ausspreche.

*Leningrad, Chemisches Laboratorium des Berginstituts.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. August 1932.



## Über Legierungen des Palladiums mit Eisen

Von A. T. GRIGORJEW<sup>1)</sup>

Mit 9 Figuren im Text

Eine systematische Untersuchung der Palladiumlegierungen ist nur für eine geringe Anzahl binärer Systeme ausgeführt worden. Am ausführlichsten sind untersucht worden Palladiumlegierungen mit Gold, Silber, Kupfer, Blei, Antimon, Natrium, Platin und Nickel.<sup>2)</sup>

Palladiumlegierungen mit Eisen sind bisher nicht studiert worden; in der Literatur existieren keine Angaben, nicht nur über eine systematische Untersuchung, sondern auch über einzelne Beobachtungen, ausgenommen diejenigen von J. STODART und M. FARADAY<sup>3)</sup>, welche fanden, daß eine geringe Zugabe von Palladium zu Eisen dessen mechanische Eigenschaften verbessert.

In diesen Untersuchungen sind die Palladiumlegierungen mit Eisen nach den Methoden der Schmelzbarkeit, Härte, Mikrostruktur und des Temperaturkoeffizienten der elektrischen Widerstandsfähigkeit untersucht worden.

### I. Die thermische Analyse

Zur Darstellung der Legierungen wurde weiches Eisen in Form von Hufeisennägeln und Palladiumschwamm angewandt, welches aus technisch reinem Palladium durch Fällung des Palladosamminchlorids mit darauffolgender Erhitzung und Reduktion mittels Wasserstoffs hergestellt wurde; das erzielte Palladium wurde im Kohlendioxydstrome abgekühlt.

Die Legierungen wurden in einem Doppeltiegel, welcher aus zwei ineinandergestellten Morganittiegeln bestand, hergestellt; der

---

<sup>1)</sup> Von E. FRITZMANN ins Deutsche übertragen.

<sup>2)</sup> Vgl. Bibliographie: M. SACK, Z. anorg. Chem. **35** (1903), 249; J. L. HOWE u. H. C. HOLZ, Bibliography of the Metals of the Platinum Group 1919, wie auch die letzten Arbeiten: S. HOLGERSSON u. E. SEDSTRÖM, Ann. Phys. **75** (1924), 143; C. JOHANSON u. J. O. LINDE, Ann. Phys. **78** (1925), 425 und **82** (1927), 449; G. BORELIUS, C. H. JOHANSON u. J. O. LINDE, Ann. Phys. **86** (1928), 291.

<sup>3)</sup> J. STODART u. M. FARADAY, Ann. chim. phys. **21** (1822), 62.

Zwischenraum war mit gebrannter Magnesia ausgefüllt. Das Erhitzen fand im elektrischen Kryptolofen statt.

Die Abkühlungskurven der Legierungen wurden mit Hilfe des Registrierpyrometers N. S. KURNAKOWS<sup>1)</sup> bis zu den Temperaturen 350—400° registriert. Das Gewicht der Legierungen schwankte in den Grenzen 50—60 g. 1 mm der Apparatskala entsprach 6,83 bis 8,47°, je nach der Größe des eingeschalteten Ergänzungswiderstandes.

Die Erzielung der Abkühlungskurven war mit bedeutenden Schwierigkeiten verbunden: selbst geringe Eisenoxymengen griffen die Isolationsporzellanröhren des Thermoelements an.

Die Anwendung einer Schutzschicht aus einer Salzschnmelze war wegen der hohen Temperatur ausgeschlossen. Daher war man gezwungen, eine bedeutende Überhitzung der Legierungen zu vermeiden und die Registrierung bei Temperaturen anzufangen, welche nur etwas den Erstarrungsanfang überstiegen.

Nach der Registrierung der Kurve wurde aus dem geschmolzenen Metalle eine Probe zur Analyse entnommen, die berechnete Menge Palladium oder Eisen zugegeben und die Legierung andauernd vor der folgenden Registrierung der Abkühlungskurve ausgehalten. In allen Legierungen wurde der Palladiumgehalt durch Ausscheidung mittels Zink aus salzsaurer Lösung, Reduktion des geglühten Metalls in Wasserstoff und Abkühlung im Kohlendioxidstrome bestimmt.

Die Graduierung wurde nach folgenden Schmelzpunkten ausgeführt:

Ni	. . . . .	1452°
Ag	. . . . .	960,5°
Sb	. . . . .	630°
Zn	. . . . .	419,4°

Die Ergebnisse der thermischen Analyse sind in Tabelle 1 (S. 297) und graphisch in Fig. 1 (S. 298) dargestellt.

Die Schmelzkurve bildet im mittleren Teile des Diagramms ein Minimum und besitzt eine charakteristische Form, die auf die Bildung einer kontinuierlichen Reihe von festen Lösungen in den Palladiumlegierungen mit Eisen hinweisen. Bei weiterem Sinken der Tempe-

<sup>1)</sup> N. S. KURNAKOW, Journ. Russ. chem. Ges. **36** (1904), 341; Z. anorg. Chem. **42** (1904), 184.



Tabelle 1

% Pd Gew.	Atom-% Pd	Kristallisationstemperaturen		Umwandlungen in festem Zustande
		Kristallisations- anfang	Kristallisations- ende	
0	0	1530	—	1411, 900, 770
12,01	6,68	1462	1431	663
17,76	10,18	1448	1410	647
23,83	14,10	1432	1374	626
28,60	17,37	1391	1347	609
32,30	20,02	1367	1331	588
35,92	22,73	1368	1315	556
38,96	25,09	1350	1303	501
40,70	26,48	1347	1305	—
45,47	30,43	1331	1300	—
48,84	33,38	1333	1291	—
52,65	36,85	1320	1292	—
64,23	48,52	1304	1290	—
65,77	50,20	1317	1282	—
67,87	52,57	1310	1296	—
71,68	57,05	1301	1273	—
72,96	58,60	1310	1285	—
73,58	59,37	1312	1277	—
76,25	62,75	1319	1287	605
76,30	62,81	1326	1292	643
77,20	63,98	1333	1308	732
82,73	71,54	1350	1318	810
84,29	73,79	1345	1315	809
84,70	74,39	1345	1318	805
89,61	81,90	1359	1332	—
90,59	83,47	1372	1344	—
93,58	88,43	1400	1373	—
97,64	95,60	1452	1425	—
100,00	100,00	1549	—	—

ratur erscheinen auf den Abkühlungskurven zwei Gruppen von Haltepunkten, die auf zwei Arten von Umwandlungen hinweisen, welche von bedeutendem thermischen Effekte begleitet werden. Eine besonders bedeutende Ausscheidung von Wärme wird in eisenreichen Legierungen (von 6,68 bis zu 25,09 Atom-% Pd) beobachtet; mit dem Ansteigen des Palladiumgehalts sinkt die Umwandlungstemperatur schnell. Verbindet man die erzielten Punkte der Kurve, so schneidet deren Fortsetzung die Ordinatenachse etwas unter 700°. Hier findet wahrscheinlich ein Übergang des Eisens aus einer Modifikation in die andere statt. Eine analoge Umwandlung wurde früher von E. ISAAC und G. TAMMANN in den Platinlegierungen mit Eisen<sup>1)</sup> beobachtet. Die zweite Gruppe von Haltepunkten ist etwas schwächer ausgedrückt, wird aber doch vollständig deutlich für Legierungen von 62,81 bis zu 74,39 Atom-% Pd beobachtet. Das Temperatur-

<sup>1)</sup> E. ISAAC u. G. TAMMANN, Z. anorg. Chem. **55** (1907), 63.

maximum (810°) kommt auf die Legierung mit 74,39% Pd, die nach der Zusammensetzung der chemischen Verbindung  $\text{Pd}_3\text{Fe}$  nahesteht.

## II. Härte nach Brinell

Die Muster für die Härtebestimmung, von 10 g Gewicht wurden aus denselben Ausgangsmaterialien wie für die thermische Analyse hergestellt; das Schmelzen wurde in Morganittiegeln im Hochfrequenzofen ausgeführt, der vom Zentralradiumlaboratorium in Leningrad aufgebaut war.

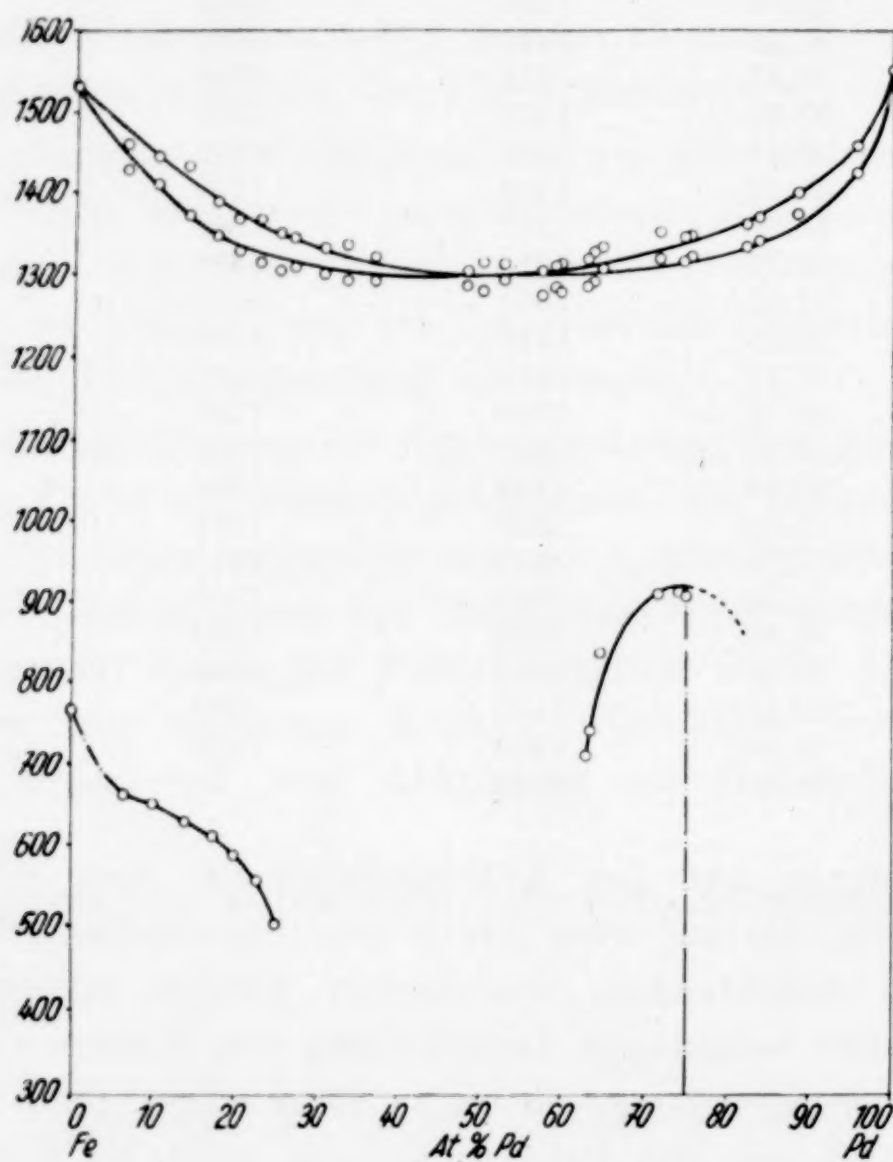


Fig. 1

Die Zusammensetzung der Legierungen wurde berechnet, indem vom Gewichte des gewählten Palladiums und Eisens und vom Gewichte des Regulus ausgegangen wurde, wobei der gesamte Abbrand auf das Eisen bezogen worden ist. Einige analytische Bestimmungen zeigten, daß dieses der Wirklichkeit sehr nahe entspricht. Einige (Kontroll-) Legierungen wurden im Vakuum im Hochfrequenzofen dargestellt.

Die BRINELL'sche Probe wurde mit Hilfe einer zweitonigen



Presse von AMSLER mit einer Stahlkugel von 10 mm, bei Belastungen von 100 und 200 kg, ausgeführt.

Die Härte wurde nach der Formel berechnet:

$$H = \frac{P}{\frac{\pi D}{2} [D - \sqrt{D^2 - d^2}]},$$

wo  $P$  die Belastung in Kilogramm,  $D$  den Durchmesser der Stahlkugel in Millimeter,  $d$  den Durchmesser des Abdruckes in Millimetern bedeutet. Die Härte wurde für gegossene, ausgeglühte und abgeschreckte Legierungen bestimmt. Das Ausglühen der Legierungen wurde im elektrischen Ofen unter einer Bariumchloridschicht ausgeführt; angefangen von  $950^\circ$ , sank die Temperatur im Laufe einer Woche allmählich bis zu  $400^\circ$ , wonach der Ofen etwas schneller abkühlte.

Einige (Kontroll-) Legierungen wurden im Vakuum ausgeführt; zu diesem Zwecke wurden dieselben in ein langes glasiertes Porzellanrohr mit einem geschlossenen Ende versetzt, das offene Ende wurde mit einem Gummistopfen und mit einem gut geschliffenen Hahne, durch welchen periodisch die Luft mittels einer GÖDE'schen Ölpumpe ausgepumpt wurde, geschlossen. Das andere Ende, wo sich die Legierungen befanden, wurde im elektrischen Ofen erhitzt. Zum Abschrecken wurden die Legierungen unter einer Bariumchloridschicht während dreier Stunden bei  $1000^\circ$  ausgehalten, worauf die Legierungen mit der Schlacke schnell ins Wasser versetzt wurden.

Die Ergebnisse der Härteprüfungen nach BRINELL sind in Tabelle 2 (S. 300) und graphisch in Fig. 2 (S. 300) und 3 (S. 301) dargestellt.

Die Härtegradkurve für ausgeglühte Legierungen, angefangen vom reinen Eisen, steigt schnell nach oben an; selbst wenn man in Erwägung zieht, daß im Diagramm die Härte des reinsten Eisens dargestellt und daß das verwendete Material unbedeutende Mengen von Beimischungen enthielt, so ist das durch Zugabe von unbedeutenden Mengen Palladium hervorgerufene Ansteigen der Härte immerhin ein sehr bedeutendes.

Das Maximum erreicht die Kurve bei etwa 25 Atom-% Pd (231,5 für ausgeglühte und 296,0 für gegossene). Mit dem weiteren Anwachsen des Palladiumgehaltes nimmt die Härte allmählich ab; auf dem Abschnitte von 50 bis zu 65 Atom-% Palladium verläuft die Kurve fast horizontal, bei dem Atomverhältnis 1 : 3 (75 Atom-%

Tabelle 2

Gew.-% Pd	Atom-% Pd	Härte nach BRINELL		Nach dem Abschrecken
		Vor dem Ausglühen	Nach dem Ausglühen	
0	0	—	45 <sup>1)</sup>	—
10,20	5,61	214	219,5	—
19,23	11,07	220,6	197,5	211,7
26,32	15,75	221,8	211,4	227,7
31,43	19,35	240,3	216,0	200,0
38,67	24,81	296,0	231,5	238,8
46,04	30,87	185,0	187,2	156,0
49,16	33,60	224,0	192,6	209,0
55,00	39,02	159,2	171,5	123,7
61,54	45,58	131,3	144,7	124,8
65,38	49,70	97,2	132,6	108,4
66,13	50,54	108,0	144,6	—
71,51	56,78	130,7	128,6	90,0
75,80	62,11	212,2	129,3	86,0
78,53	65,69	155,4	129,6	95,3
84,20	73,61	105,0	88,3	94,0
86,19	76,56	97,5	107,9	—
89,00	80,89	126,2	141,5	97,80
93,94	89,02	65,3	71,0	60,5
100,00	100,00	—	32,7 <sup>2)</sup>	—

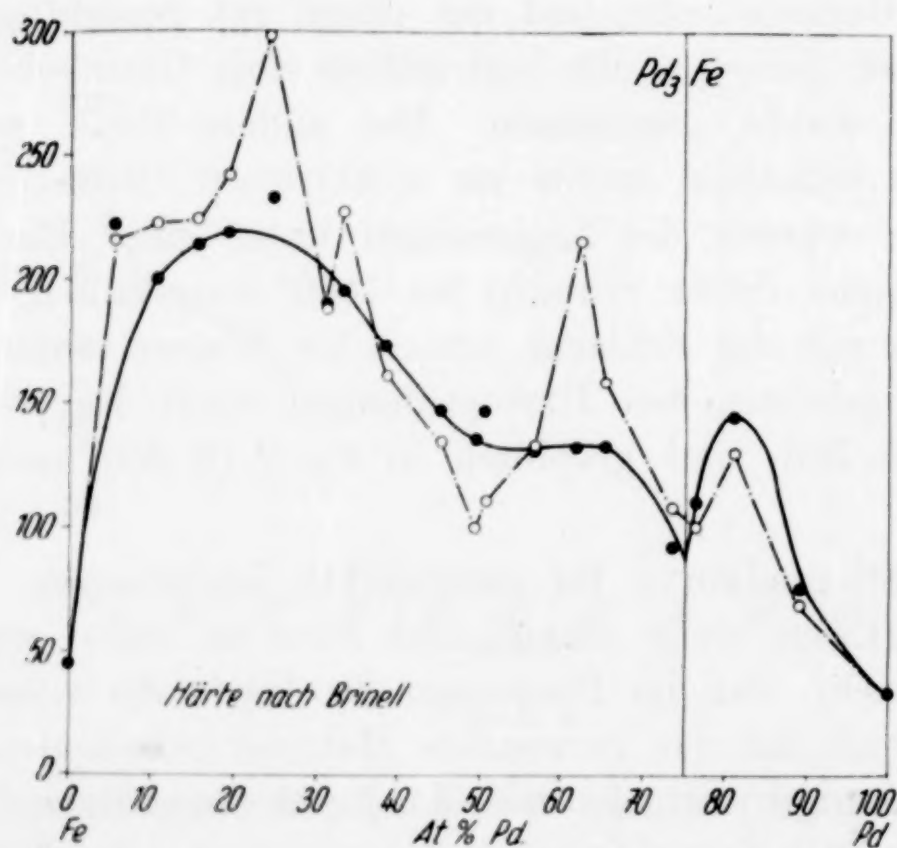


Fig. 2

Palladium) besitzt dieselbe ein Minimum und steigt wieder an mit dem Übergange zu palladiumreicheren und nimmt dann wieder ab

<sup>1)</sup> Die Härte für reines Eisen ist der Arbeit von N. S. KURNAKOW und S. F. ŽEMCZUŽNY entnommen. Ber. Pb. Polyt. Inst. **19** (1913), 323.

<sup>2)</sup> Für Palladium mit einem Beimengengehalte von 0,19% bestimmt.



zum reinen Palladium. Das Auftauchen eines bestimmt ausgeprägten Minimums auf der Härtekurve steht im Einklange mit den Daten der thermischen Analyse und weist auf die Verbindung  $\text{Pd}_3\text{Fe}$ , welche aus der harten Lösung bei einer Temperatur von etwa  $810^\circ$  gebildet ist. Die Härtekurve für gegossene Legierungen besitzt im

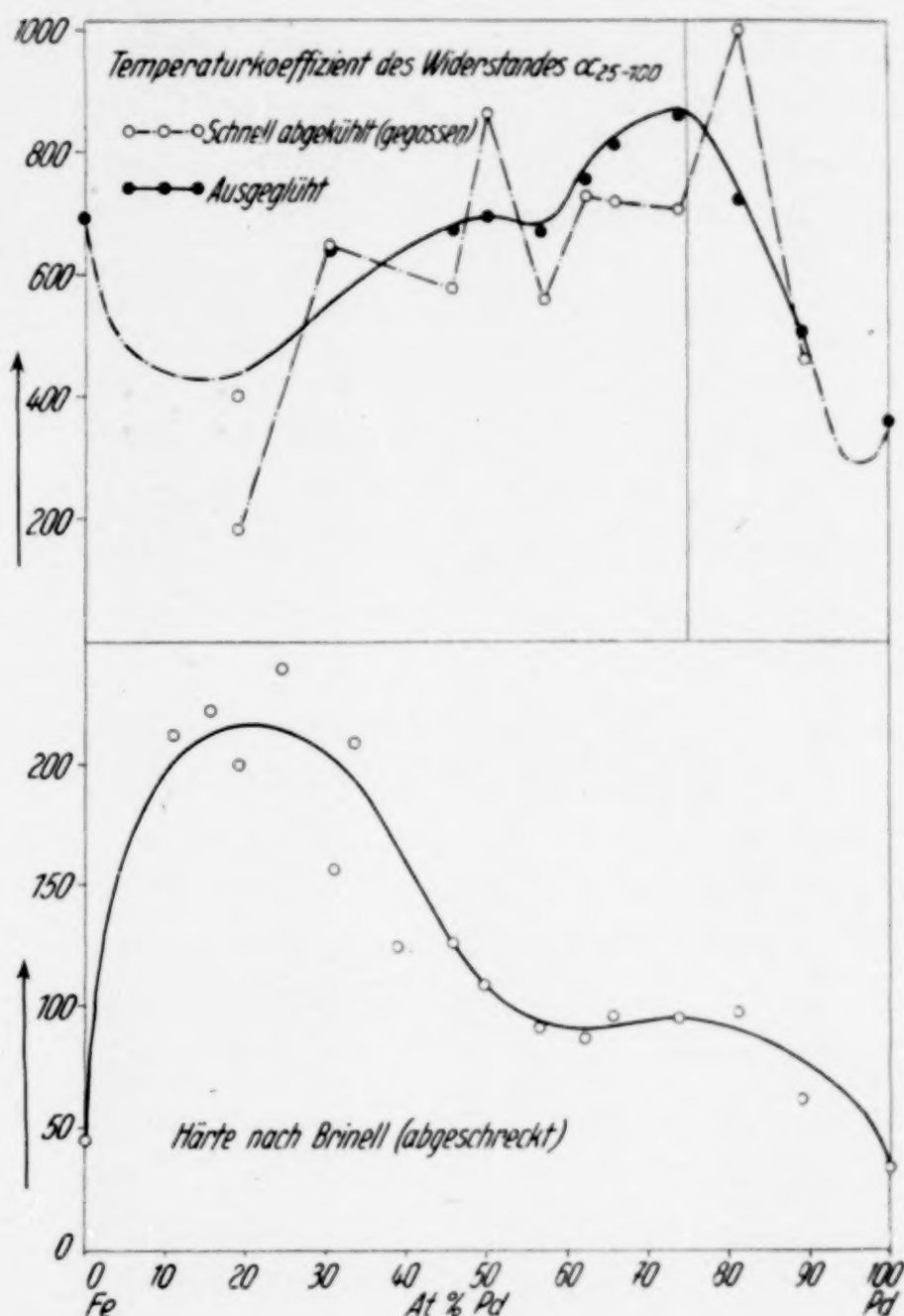


Fig. 3

allgemeinen denselben Charakter, wie auch für ausgeglühte, aber die Härteunterschiede der einzelnen Abschnitte der Kurve sind schärfer ausgeprägt.

Hier sei bemerkt, daß auf der Härtekurve für gegossene Legierungen ein Minimum bei 50 Atom-% Pd auftaucht; nach dem Ausglühen wächst auf diesem Abschnitte die Härte der Legierungen und die Kurve nimmt einen gleichmäßigen Charakter an. Es ist noch zu erwähnen, daß viele gegossene Legierungen ihrer Härte nach

die entsprechenden Legierungen nach dem Ausglühen oder Abschrecken übertreffen.

Auf der Härtekurve der abgeschreckten Legierungen verschwindet das Minimum, welches der chemischen Verbindung  $\text{Pd}_3\text{Fe}$  entspricht, weil die Abschreckungstemperatur über der Bildungstemperatur desselben liegt.

Auf der Strecke ungefähr 55—75 Atom-% Palladium erhält sich der horizontale Abschnitt auf der Kurve; die Härtewerte der einzelnen Legierungen im Bereiche des Maximums sind bedeutenden Schwankungen unterworfen.

### III. Mikrostruktur

Zur Untersuchung der Mikrostruktur wurden dieselben Muster, wie auch zur Härtebestimmung nach BRINELL angewandt, und in einigen Fällen — speziell dafür hergestellte Muster.

Studiert wurden gegossene, ausgeglühte und abgeschreckte Legierungen. Die Ätzung fand in der Kälte mittels verdünnter Salpetersäure statt.

Im allgemeinen zeigten alle Legierungen, außer den sehr schnell abgekühlten, im Verlaufe des ganzen Diagramms eine für feste Lösungen charakteristische Struktur. Nach dem Ausglühen oder Abschrecken erhalten die Legierungen eine polyedrische Struktur, welche auf die Bildung einer kontinuierlichen Reihe von festen Lösungen hinweist. Störungen in der Homogenität infolge von thermischen Umwandlungen in den Legierungen zu bemerken, war nicht gelungen.

In Tabelle 1 sind die Mikroaufnahmen (5 und 9) der gegossenen, schnell abgekühlten Legierungen entsprechend mit 30,67 und 76,56 Atom-% Pd dargestellt.

Besonders charakteristisch ist die Mikroaufnahme 9, wo die Dendriten keine scharfen Umrisse besitzen, wie dieses gewöhnlich einer festen Lösung eigen ist, die das Gleichgewicht nicht erreicht hat; gleichzeitig ist hier schon eine Einteilung in Polyeder angedeutet, die im Verhältnis zur Schlifflfläche verschieden orientiert sind und daher mit verschiedener Fähigkeit begabt sind, der Einwirkung von Säuren zugänglich zu sein.

Auf den Mikroaufnahmen 6 und 7 ist die Legierung mit 50,54 Atom-% Palladium dargestellt; wie zu ersehen, wird vor und nach dem Ausglühen eine für feste Lösungen charakteristische Mikro-



struktur beobachtet; das Abschrecken bringt keine wesentlichen Veränderungen hinein.

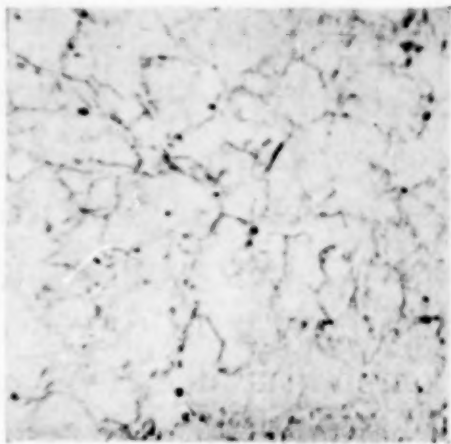


Fig. 4. 5,61 At.-% Pd  $\times 140$   
Ausgeglüht

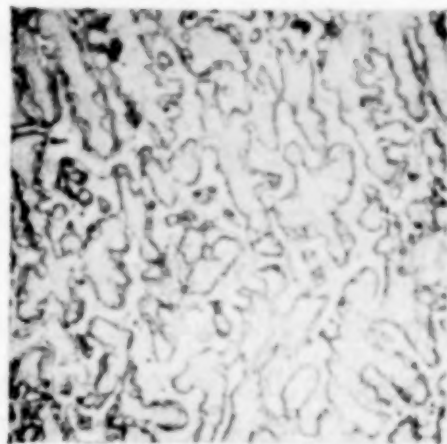


Fig. 5. 30,67 At.-% Pd  $\times 75$   
Schnell abgekühlt (gegossen)



Fig. 6. 50,54 At.-% Pd  $\times 75$   
Schnell abgekühlt (gegossen)

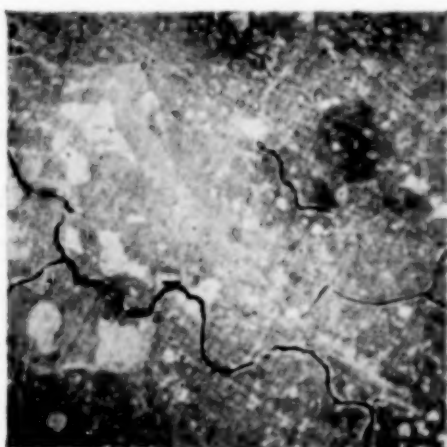


Fig. 7. 50,54 At.-% Pd  $\times 75$   
Ausgeglüht

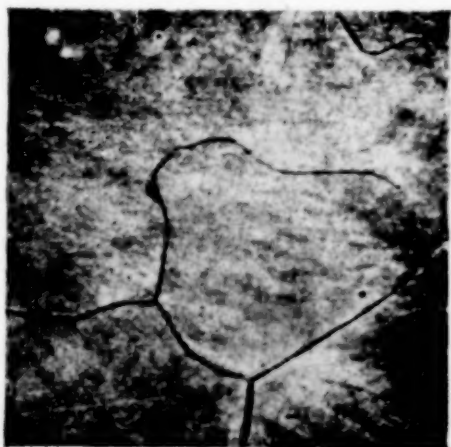


Fig. 8. 65,16 At.-% Pd  $\times 75$   
Schnell abgekühlt (gegossen)



Fig. 9. 76,56 At.-% Pd  $\times 75$   
Schnell abgekühlt (gegossen)

Die Mikroaufnahmen 8 und 4 stellen entsprechend die gegossene mit 65,16 Atom-% Palladium und die abgeschreckte Legierung mit 5,61 Atom-% Palladium dar; im letzten Falle wird ein sehr feines

Netz von polyedrischen Kristallen mit schwarzen Punkten von unregelmäßiger Form (Blasen in der Legierung) beobachtet.

#### IV. Temperaturkoeffizient der elektrischen Widerstandsfähigkeit

Zwecks einer vollständigeren Charakteristik der Palladiumlegierungen mit Eisen und besonders des weiteren Studiums der Umwandlungen in festem Zustande wegen, mußte die Methode der elektrischen Leitfähigkeit angewandt werden. Die Herstellung der Muster nach dem STEPANOW'schen<sup>1)</sup> Verfahren war in diesem Falle beschwerlich, infolge der hohen Schmelztemperatur der Legierungen und der verhältnismäßig leichten Oxydierbarkeit.

Andererseits war die Herstellung der Drähte durch Ziehen auf dem Ziehisen nur für Legierungen mit 89,02, 73,61 und 49,70 Atom-% Palladium gelungen. Daher wurde der Versuch angestellt, Muster durch Schmelzen einzelner Legierungsstücke im Vakuum in einem Porzellanrohr von 3 mm Durchmesser herzustellen; dieses Rohr befand sich in einem Quarzglasreagenzrohr, aus welchem die Luft mit einer Ölpumpe entfernt wurde. Das Quarzglasrohr wurde in den Hochfrequenzofen versetzt, wo das Schmelzen und die Vereinigung der Legierungsstücke in einen Stab stattfand. Völlig kompakte Muster in dieser Weise zu erzielen, war nicht gelungen; dieselben enthielten fast immer Gasinklusionen.

Daher mußte man sich nur mit der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der elektrischen Widerstandsfähigkeit begnügen; derselbe wurde für die Temperaturen 25 und 100° nach der Formel berechnet:

$$\alpha_{25-100} = \frac{R_{100} - R_{25}}{100 R_{25} - 25 R_{100}},$$

$R_{25}$  und  $R_{100}$  = der Widerstand des Musters bei 25 und 100°.

Alle Bestimmungen wurden mit gegossenen und ausgeglühten Mustern ausgeführt; das Ausglühen wurde in derselben Weise und bei derselben Temperatur wie für die Muster auf Härte nach BRINELL angestellt. Die Bestimmung der elektrischen Widerstandsfähigkeit wurde in einem Ölthermostaten mit elektrischer Heizung bei 25 und 100° mit Hilfe der THOMSON'schen Doppelbrücke ausgeführt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt und in Fig. 3 dargestellt.

<sup>1)</sup> N. I. STEPANOW, Journ. Russ. chem. Ges. **40** (1908), 1448; **44** (1912), 326; Z. anorg. Chem. **60** (1908), 209.



Tabelle 3

Gew.-% Pd	Atom-% Pd	Temperaturkoeffizient der elektrischen Widerstandsfähigkeit $\alpha_{25-100}$	
		Vor dem Ausglühen	Nach dem Ausglühen
0	0	—	0,00692 <sup>1)</sup>
31,43	19,35	0,00181	0,00397
46,04	30,87	0,00644	0,00642
61,54	45,58	0,00570	0,00670
65,38	49,70	0,00860	0,00697
71,51	56,78	0,00554	0,00664
75,80	62,11	0,00724	0,00749
78,53	65,69	0,00714	0,00805
84,20	73,61	0,00699	0,00855
89,00	80,89	0,01001	0,00713
93,94	89,02	0,00452	0,00496
100,00	100,00	—	0,00354 <sup>2)</sup>

Die Kurve des Temperaturkoeffizienten für gegossene Legierungen ist nicht von gesetzmäßigem Charakter; es seien hier nur 2 Maxima vermerkt: das eine, welches der Legierung mit 49,7 Atom-% Palladium entspricht. Im Einklange damit steht, daß auf der Härtekurve für gegossene Legierungen hier ein Minimum beobachtet wird; das zweite Maximum wird für die Legierung mit 80,89 Atom-% Palladium beobachtet und ist folglich etwas von der Ordinate 1:3 verschoben. Auf der Kurve des Temperaturkoeffizienten für ausgeglühte Muster ist zu allererst das scharf ausgeprägte Maximum, welches der chemischen Verbindung  $\text{Pd}_3\text{Fe}$  entspricht, zu beachten. In dem Bereiche, welcher ungefähr 50 Atom-% Palladium entspricht, wird ebenfalls ein schwach ausgeprägtes Maximum beobachtet.

Alle Legierungen besitzen im mittleren Teile des Diagramms einen sehr hohen Temperaturkoeffizienten, welcher trotz der Bildung einer festen Lösung Werte erreicht, die reinem Eisen entsprechen und bei einigen Mustern sogar dasselbe übertreffen. Einen besonders hohen Temperaturkoeffizienten der elektrischen Widerstandsfähigkeit besitzt die Legierung, die der Zusammensetzung nach der chemischen Verbindung  $\text{Pd}_3\text{Fe}$  (0,00855) nahesteht. Sehr palladium- oder eisenreiche Legierungen wurden nicht untersucht. Die Kurven auf diesen Abschnitten sind daher durch eine Punktierlinie bezeichnet, wobei deren Form dadurch bestimmt wurde, daß der Temperaturkoeffizient der Komponente infolge einer Zugabe von Beimischungen im Falle einer Bildung von festen Lösungen abnimmt.

<sup>1)</sup> Berechnet nach den Angaben von P. SALDAU („Verfahren der elektrischen Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen“, 1917).

<sup>2)</sup> Bestimmt für Palladium mit einem Beimengegehalt von 0,19%.

Stellt man die Daten der thermischen Analyse, des Härtegrades nach BRINELL, der Mikrostruktur und des Temperaturkoeffizienten zusammen, so kommt man zu folgenden Schlüssen:

1. Die Palladiumlegierungen mit Eisen bilden beim Erstarren eine kontinuierliche Reihe fester Lösungen; das Schmelzdiagramm besitzt ein abschüssiges Minimum um 50 Atom-% Palladium herum.

2. Bei der Temperaturabnahme in palladiumreichen Legierungen tritt die Umwandlung der festen Lösung in die chemische Verbindung  $\text{Pd}_3\text{Fe}$  auf, die von einer bedeutenden Wärmeausscheidung begleitet wird. Auf den Härtegradkurven und denjenigen des Temperaturkoeffizienten wird im Einklange mit den Daten der thermischen Analyse ein entsprechender singulärer Punkt beobachtet. Die Form dieser Kurven ist für den Fall charakteristisch, wo die chemische Verbindung mit den Komponenten feste Lösungen bildet. Die genannte Umwandlung wird von keiner merklichen Veränderung der Mikrostruktur begleitet. Hier haben wir ein neues Beispiel einer Umwandlung einer festen Lösung in eine chemische Verbindung. Dergleichen Umwandlungen sind von N. S. KURNAKOW, S. F. ŽEMCZUŽNY und M. ZASSEDATELEW<sup>1)</sup> in den Goldlegierungen mit Kupfer, durch G. G. URASOW in Magnesiumlegierungen mit Cadmium<sup>2)</sup>, durch W. A. NEMILOW<sup>3)</sup> im System Platin—Eisen gefunden worden.

3. Die thermische Umwandlung in eisenreichen Legierungen ist offenbar mit dem Übergange des Eisens aus der einen Modifikation in die andere verbunden. Denselben Fall haben wir auch in der Arbeit von E. ISAAC und G. TAMMANN<sup>4)</sup>, wo die analoge Umwandlung durch den Übergang der Modifikation  $\alpha$  in  $\gamma$  fast im ganzen Verlaufe der Kurve erklärt wird. Der Existenzbereich der Modifikation  $\gamma$  ist äußerst gering.

4. Auf der Kurve der Härte und des Temperaturkoeffizienten wird außer des singulären Punktes, welcher der chemischen Verbindung  $\text{Pd}_3\text{Fe}$  entspricht, noch in den Grenzen 50—60 Atom-% Palladium ein horizontaler Abschnitt beobachtet und auf der Temperaturkoeffizientenkurve ungefähr in demselben Bereiche — ein sehr flaches Maximum. Die Form der bezeichneten Kurven ergibt aber keine bestimmten Hinweise auf die Natur der Legierungen in diesem

<sup>1)</sup> N. S. KURNAKOW, S. F. ŽEMCZUŽNY u. M. ZASSEDATELEW, Ber. St. Pb. Polyt. Inst. **22** (1914), 485; Journ. Inst. Metals **15** (1916), 305.

<sup>2)</sup> G. G. URASOW, Ber. St.-Pb. Polyt. Inst. **14** (1910), 675.

<sup>3)</sup> W. A. NEMILOW, Ber. der Platininst. **1** (1929), 1.

<sup>4)</sup> E. ISAAC u. G. TAMMANN, Z. anorg. Chem. **55** (1907), 63.



Abschnitte; augenscheinlich haben wir hier keinen singulären Punkt und folglich keine chemische Verbindung PdFe, wie dieses ursprünglich nach der Form der Kurven für gegossene Legierungen anzunehmen war. Das anomale Verhalten der Kurven in diesem Abschnitte steht wahrscheinlich im Zusammenhang mit dem Übergange des Eisens aus einer Modifikation in die andere; die Umwandlungskurve teilt das Diagramm in zwei Teile, jeder Modifikation entspricht ihre Kurve des Härtegrades oder des Temperaturkoeffizienten, wobei beide Kurven ineinander übergehen. Das Bleiben des horizontalen Abschnittes auf den Kurven der abgeschreckten Legierungen stellt wahrscheinlich das Resultat eines unvollständigen Abschreckens vor.

Ein bestimmtes Urteil über diesen Punkt kann nur nach einer ergänzenden Untersuchung gefällt werden.

Bei der Ausführung dieser Arbeit haben mich stets der Rat und die Anweisungen von N. S. KURNAKOW geleitet; ich erachte es als angenehme Pflicht, meinen tiefsten Dank dafür auszusprechen.

**Leningrad**, *Chemisches Laboratorium des Berginstitutes.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. August 1932.

## Über Legierungen des Palladiums mit Antimon

Von A. T. GRIGORJEW<sup>1)</sup>

Mit 15 Figuren im Text

Der Untersuchung der physikalisch-chemischen Natur der Legierungen des Palladiums mit Antimon ist bisher eine sehr geringe Anzahl von Arbeiten gewidmet worden. Unter den einzelnen Beobachtungen in der Literatur befindet sich die Arbeit von FISCHER<sup>2)</sup>, welcher gefunden hat, daß Palladium und Antimon unter Feuererscheinung eine leichtflüssige spröde Verbindung bilden. ROESSLER<sup>3)</sup> fand beim Zusammenschmelzen von 20 g Sb mit 0,5 g Pd und Behandeln des erzielten Regulus mit einem Gemisch aus Salpeter und Weinsäure, daß das zurückgebliebene unlösliche graue Pulver der Zusammensetzung nach der Verbindung  $\text{PdSb}_2$  nahekommt. Die einzige systematische Untersuchung des Systems Palladium–Antimon ist im Jahre 1912 von W. SANDER<sup>4)</sup> ausgeführt worden.

Auf Grund der thermischen Analyse und der Untersuchung des Kleingefüges kam er zu dem Schlusse, daß das Palladium mit Antimon folgende Reihe chemischer Verbindungen bildet:

1.  $\text{PdSb}_2$  schmilzt unter Zersetzung bei  $675^\circ$  und bildet mit Antimon ein eutektisches Gemisch, welches endgültig bei  $585^\circ$  erstarrt.

2.  $\text{PdSb}$  entspricht dem Maximum auf dem Schmelzdiagramm, schmilzt bei  $805^\circ$  und gibt ebenfalls ein eutektisches Gemisch mit einer festen Lösung, die durch die chemische Verbindung  $\text{Pd}_5\text{Sb}_3$  und Antimon gebildet ist.

3.  $\text{Pd}_5\text{Sb}_3$  (59,6 Gew.-% Pd) ist nach W. SANDER fähig, eine feste Lösung zu bilden, einerseits mit Antimon bis zu 57,5 Gew.-% Pd, andererseits mit Palladium bis zu 61,5 Gew.-% Pd. Bei  $530^\circ$  findet die Umwandlung des  $\alpha$   $\text{Pd}_5\text{Sb}_3$  in  $\beta$   $\text{Pd}_5\text{Sb}_3$  und umgekehrt statt.

<sup>1)</sup> Von E. FRITZMANN ins Deutsche übertragen.

<sup>2)</sup> FISCHER, Gmelin-Kraut **2**, 1252.

<sup>3)</sup> ROESSLER, Z. anorg. Chem. **9** (1895), 31.

<sup>4)</sup> W. SANDER, Z. anorg. Chem. **75** (1912), 97.



4. Die chemische Verbindung  $\text{Pd}_3\text{Sb}$  ist durch das Maximum auf dem Schmelzdiagramm gekennzeichnet; bei  $1218^\circ$  schmilzt dieselbe, mit überschüssigem Antimon bildet dieselbe eine feste Lösung innerhalb der Grenzen 68,5—72,5 Gew.-% Pd, bei  $950^\circ$  findet ein Übergang der  $\alpha$ -Modifikation in die  $\beta$ -Modifikation oder umgekehrt statt.

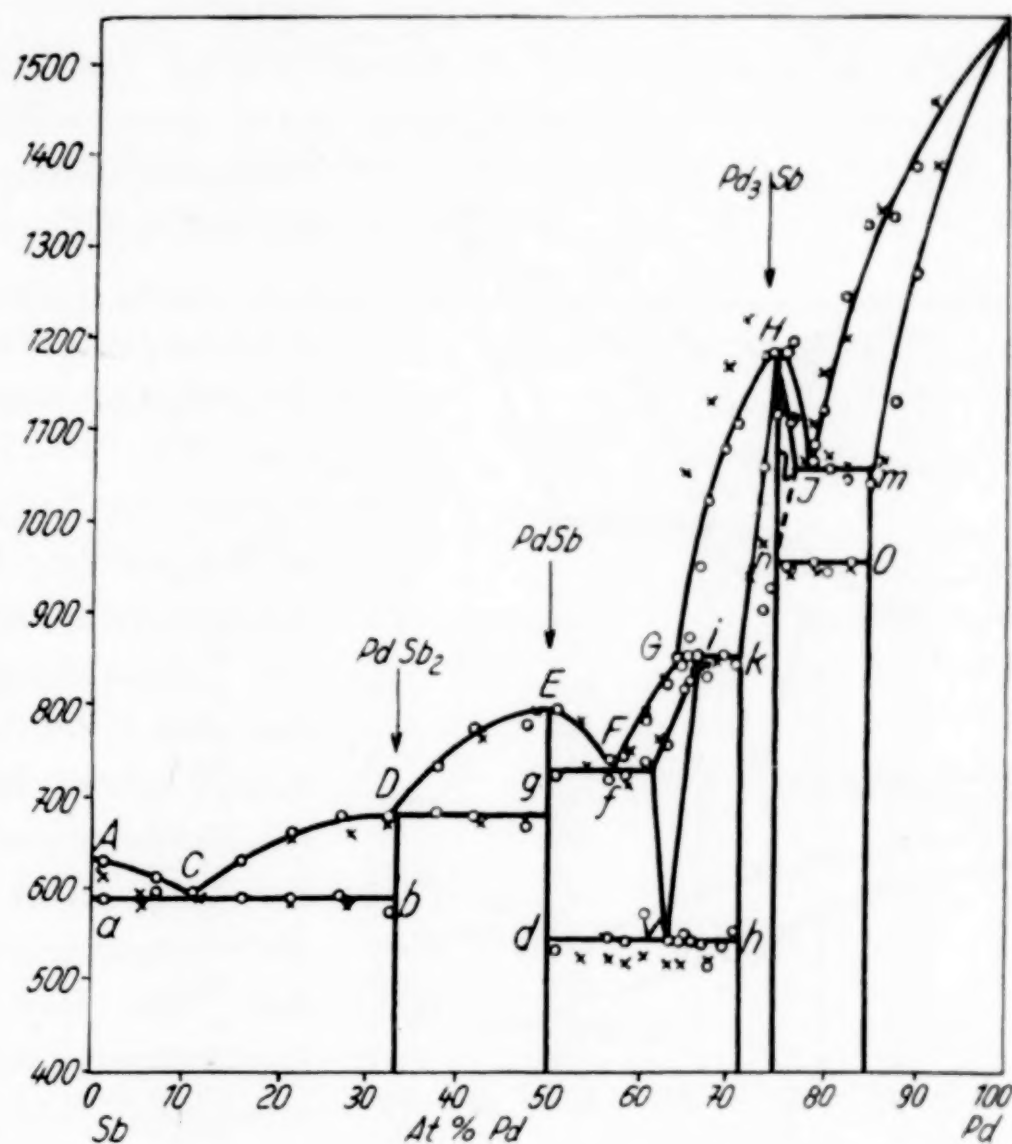


Fig. 1

In festem Zustande ist das Palladium fähig, bis 15 Gew.-% Sb zu lösen. Alle Legierungen, deren Zusammensetzung zwischen die Ordinate der chemischen Verbindung  $\text{Pd}_3\text{Sb}$  und die feste Lösung von der Grenzkonzentration (85 Gew.-% Pd) kommt, stellen nach dem Erstarren eutektische Gemische aus diesen zwei Komponenten dar.

Die von W. SANDER erzielten Resultate der thermischen Analyse sind in Fig. 1 (durch Kreuze) vermerkt; der mittlere Teil seines Schmelzdiagramms, von 50—75 Atom-% Pd, ist in größerem Maßstabe in Fig. 2 abgebildet.

In der gegenwärtigen Untersuchung wurden die Palladium-Antimonlegierungen einem vergleichenden Studium unterworfen mit Hilfe der Schmelz- und Kleingefügemethoden und im mittleren Teile des Diagramms auch mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeitsmethode.

#### Thermische Analyse

Zur Darstellung der Legierungen diente chemisch reines Antimon Marke KAHLBAUM und Palladiumschwamm. Das Schmelzen wurde im Kryptolofen in Graphittiegeln unter einer Schicht von

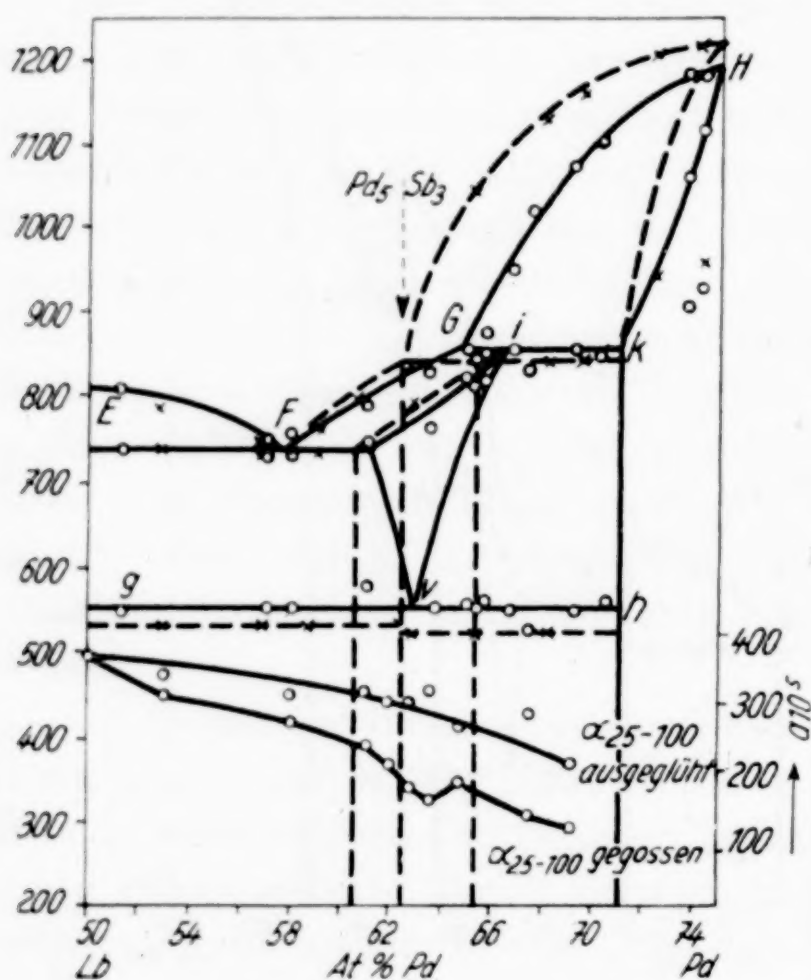


Fig. 2

Holzkohlenpulver ausgeführt, falls Legierungen von nicht hohem Palladiumgehalte erzielt werden sollten, angefangen von 67—70 Gew.-% wurden die Legierungen in Morganittiegeln ohne Schutzschicht hergestellt. Die Abkühlungskurven sind mit Hilfe des KURNAKOW'schen Registrierungs-pyrometers<sup>1)</sup> bis zu der Temperatur 300 bis 400° aufgezeichnet worden. Das Gewicht der Legierungen schwankte zwischen 55—65 g. Nach der Aufzeichnung der Kurve wurde zur ge-

schmolzenen Legierung die nötige Menge Antimon oder Palladium zur Darstellung der gewünschten Zusammensetzung hinzugefügt, die Legierung langandauernde Zeit bei hoher Temperatur ausgehalten, vor Anfang der Analysenaufzeichnung wurde etwas Substanz abgeschöpft.

Zur Bestimmung des Palladiums in der Legierung wurde die abgewogene Substanz in Königswasser gelöst und die überschüssige Salpetersäure durch Abdampfen mit Salzsäure entfernt. Zur kalten Lösung wurde eine konzentrierte Lösung Weinsteinsäure hinzu-

<sup>1)</sup> N. S. KURNAKOW, Journ. Russ. chem. Ges. **36** (1905), 341; Z. anorg. Chem. **42** (1904), 184.



gefügt, um das Antimon in der Lösung zurückzuhalten, und dann in der mit Wasser verdünnten Lösung Palladium durch Dimethylglyoxim gefällt. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wurde anfangs vorsichtig im zugedeckten Porzellantiegel und später unter Luftzutritt erhitzt. Das Palladium wurde im Wasserstoffstrom bis zum Metall reduziert und in Kohlensäure abgekühlt.

Die Graduierung fand nach den Schmelztemperaturen der reinen Metalle statt: Pb — 327,4°; Zn — 419,4°; Sb — 630°; Ag — 960,5°; Ni — 1452°.

Die erzielten Resultate der thermischen Analyse sind in Tabelle 1 und graphisch in Figg. 1 und 2 (durch Kreise) dar-

Tabelle 1

Gew.-% Pd	Atom-% Pd	Kristallisationstemperatur				
		Anfang der Kristalli- sation	Eutekti- kum	Über- gangs- punkt	Ende der Kristalli- sation	Umwand- lungen in festem Zustande
0	0	630	—	—	—	—
1,00	1,13	630	593	—	—	—
6,05	6,78	611	594	—	—	—
9,65	10,76	598	598	—	—	—
14,73	16,32	630	591	—	—	—
19,51	21,48	657	590	—	—	—
25,65	27,50	680	595	—	—	—
30,08	32,68	680	580	—	—	—
34,97	37,76	734	—	684	—	—
39,46	42,38	776	—	682	—	—
44,75	47,76	789	—	675	—	—
48,28	51,30	799	729	—	—	540
54,17	57,16	743	724	—	—	548
55,03	58,00	745	731	—	—	546
58,00	60,92	785	741	—	—	576
61,00	63,84	825	—	—	762	549
62,00	64,81	849	—	—	822	549
62,40	65,22	845	—	—	814	546
62,67	65,45	868	—	853	822	554
64,00	66,74	951	—	850	—	546
64,80	67,51	1022	—	830	—	522
66,64	69,27	1080	—	853	—	544
68,00	70,58	1106	—	847	—	554
71,40	73,85	1180	—	—	1060	908
71,91	74,29	1182	—	—	1211	931
73,72	75,99	1182	—	—	1100	951
73,92	76,19	1191	—	—	1117	951
77,27	79,32	1086	1069	—	—	953
77,60	79,63	1084	1069	—	—	955
78,82	80,77	1125	1057	—	—	944
81,32	83,08	1243	1051	—	—	955
83,92	85,48	1321	—	—	1043	—
86,88	88,20	1331	—	—	1134	—
89,40	90,49	1383	—	—	1267	—
100,00	100,00	1549	—	—	—	—

gestellt; zum Vergleich sind auch die Daten von W. SANDERS (durch Kreuze) aufgetragen.

Wir sehen, daß innerhalb der Fehlergrenze des Versuchs das Schmelzdiagramm fast auf der ganzen Strecke mit den W. SANDERschen Angaben zusammenfällt; im mittleren Teil aber wird sehr große Abweichung beobachtet.

Der Schmelzpunkt des Antimons sinkt allmählich längs der Linie *AC* infolge der Zugabe von Palladium; vollständig deutliche eutektische Haltepunkte werden schon bei 1,13 Atom-% Pd beobachtet. Angefangen mit 10,76% steigt die Schmelzkurve allmählich längs der Kurve *CD* und bei 33,0 Atom-% Pd erreicht sie die Temperatur des Übergangspunktes = 680°; bei dieser Temperatur schmilzt unter Zersetzung die chemische Verbindung  $\text{PdSb}_2$ ; auf den Abkühlungskurven wird dessen Ordinate (33,3 Atom-% Pd) durch maximale dauernde Haltepunkte bezeichnet. Der folgende Zweig der Schmelzkurve *DEF*, angefangen von 33,0 Atom-% Pd, steigt mit der Zunahme des Palladiumgehaltes in den Legierungen und erreicht das Maximum bei 50 Atom-% Pd, was der chemischen Verbindung  $\text{PdSb}$  entspricht.

Die weitere Zugabe von Palladium wird von einem Sinken der Schmelzkurve begleitet, auf den Abkühlungskurven entstehen eutektische Haltepunkte (etwa 73°), ebenso solche bei 545°, welche auf eine Umwandlung der Legierungen in festem Zustande, die von bedeutender Wärmeausscheidung begleitet wird, hinweisen.

Der Schmelzpunkt der chemischen Verbindung  $\text{Pd}_3\text{Sb}$  (1182°) sinkt ebenso infolge einer Zugabe von Palladium (der Zweig *HI*); auf den Abkühlungskurven sind zwei Haltepunkte bemerkbar: der erste bei 1065° entspricht dem Eutektikum, das durch die feste Lösung von Sb in Pd — einerseits, und durch die feste Lösung von Sb in  $\text{Pd}_3\text{Sb}$  andererseits gebildet ist; der zweite Haltepunkt bezeichnet den Übergang des  $\beta$   $\text{Pd}_3\text{Sb}$  in  $\alpha$   $\text{Pd}_3\text{Sb}$ . Die ersten zwei Abkühlungskurven mit 75,99 und 76,19 Atom-% Pd geben keine eutektischen Haltepunkte und besitzen ein Aussehen, welches den Abkühlungskurven fester Lösungen entspricht. Es ist anzunehmen, daß die Verbindung  $\text{Pd}_3\text{Sb}$  eine feste Lösung liefert, wie mit Überschuß von Antimon (bis 71,0 Atom-% Pd) so auch mit Überschuß von Palladium innerhalb der Grenze 75—76,2 Atom-% Pd; die Grenzkonzentration dieser festen Lösung entspricht dem Punkte 1. Hier sei bemerkt, daß die Umwandlung der chemischen Verbindung  $\text{Pd}_3\text{Sb}$  aus der  $\beta$ -Modifikation in die  $\alpha$ -Modifikation sich auch auf



das Gebiet der festen Lösung von Sb in  $\text{Pd}_3\text{Sb}$  erstreckt, aber wie aus dem Diagramm zu ersehen, bei etwas gesunkener Temperatur (zwei Punkte unter der Linie  $no$ ) stattfindet.

Da anderseits auf den Abkühlungskurven mit 75,99 und 76,19 Atom-% Pd die Umwandlungstemperatur in festem Zustande im Vergleich zu den folgenden Legierungen nicht gesunken ist, so kann angenommen werden, daß zu diesem Zeitpunkt die feste Lösung von Pd in  $\text{Pd}_3\text{Sb}$  einen vollständigen Zerfall infolge der Ausscheidung von überschüssigem Palladium in Form einer festen Lösung von Pd in  $\text{Pd}_3\text{Sb}$  längs der auf dem Diagramm punktiert bezeichneten Löslichkeitslinie  $ln$  erlitten hat (Fig. 1).

Der Schmelzpunkt der chemischen Verbindung  $\text{Pd}_3\text{Sb}$  sinkt infolge Zugabe von Antimon, die Ausscheidungskurve der ersten Kristalle der Verbindung ( $GH$ ) liegt auf dem Diagramm bedeutend niedriger im Vergleich zu der von W. SANDER erzielten Kurve, bei einigen Legierungen erreicht dieser Unterschied  $200^\circ$  und darüber. Um die Frage zu klären, ob hier vielleicht eine Überkühlung stattfindet, wurden zuerst Abkühlungskurven unter Impfung erzeugt, die keinen merklichen Unterschied aufwiesen, und danach Erhitzungskurven der Legierungen in demjenigen Gebiet, wo die bedeutendste Abweichung stattfindet (63,84 und 64,81 Atom-% Pd).

Es erwies sich dabei, daß die Umwandlungstemperatur in festem Zustande sich ein wenig nach oben verschoben und den Maximumwert  $560\text{--}576^\circ$  statt des gewöhnlichen beim Abkühlen ( $545^\circ$ ) erreicht hatte. Die dem Liquidus entsprechenden und bei der Registrierung der Erhitzungskurven erzielten Punkte erwiesen sich aber etwas niedriger als diejenigen beim Abkühlen erzielten, so z. B. wurde statt  $825^\circ$  (für die Legierung mit 63,84 Atom-% Pd)  $810^\circ$  und statt  $849^\circ$  (für 64,81 Atom-% Pd) wurde  $828^\circ$  beobachtet.

Bei der in dieser Weise bestimmten Lage der Schmelzkurven (Fig. 2) kommt die Ordinate der chemischen Verbindung  $\text{Pd}_5\text{Sb}_3$  nicht auf die horizontale Linie des Übergangspunktes, sondern schneidet den Liquidus und Solidus der festen Lösung ( $GF$  und  $ei$ ), welche mit der chemischen Verbindung  $\text{PdSb}$  ein Eutektikum bei 58 Atom-% Pd bildet.

Zwecks ausführlicher Aufklärung der Umwandlungsnatur in festem Zustande, die für alle Legierungen innerhalb der Grenze 50—71 Atom-% Pd beobachtet wird, und zwecks Lösung der Frage über die Existenz der chemischen Verbindung  $\text{Pd}_5\text{Sb}_3$ , wurde zu

anderen Untersuchungsmethoden gegriffen, und zwar zu allererst zum Studium des Kleingefüges und der elektrischen Leitfähigkeit.

#### Mikrostruktur der Palladium-Antimonlegierungen

Zur Untersuchung des Kleingefüges dienten in einigen Fällen Legierungen, welche nach der Registrierung der Abkühlungskurven übriggeblieben waren, größtenteils aber — speziell dazu hergestellte.

Im letzten Falle wurde die Schmelzung unter einer Schicht Calciumchlorid ausgeführt, um die erwünschte Zusammensetzung genau zu erzielen: in das geschmolzene Calciumchlorid wurde zuerst abgewogener Palladiumschwamm und dann Antimon gebracht. Die bei hoher Temperatur etliche Zeitlang ausgehaltene Legierung wurde allmählich mit dem Ofen zusammen abgekühlt.

Das Ätzen der angefertigten Schliffe wurde mittels verdünntem Königswasser vorgenommen.

Nachdem die Schlüsse über die Struktur des Diagramms innerhalb der Grenzen 0—50% und 75—100 Atom-% Pd durch eine Reihe Schliffe bestätigt wurden, mußte zum ausführlichen Studium des Gebietes von 50—75 Atom-% Pd übergegangen werden.

Untersucht wurden gegossene, ausgeglühte und in einigen Fällen auch abgeschreckte Legierungen. Das Ausglühen der Legierungen wurde unter einer Schicht leicht schmelzender Schlacke aus Lithium und Kaliumchlorid unter Zugabe von etwas Calciumchlorid ausgeführt, damit die Schlacke bei der Ausglühtemperatur flüssig bleibe und sich nicht zu schnell verflüchtige; alle Legierungen wurden bei 500° 80 Stunden lang ausgeglüht. Der Kontrolle halber wurden einige Legierungen etliche Stunden lang unter einer Schicht Kohlepulver ausgeglüht.

Das Abschrecken wurde bei 650° ausgeführt; die bei dieser Temperatur während 3½ Stunden unter Kohlepulver ausgehaltenen Legierungen wurden in Eiswasser abgeschreckt.

In den Fig. 3—14 sind die Mikroaufnahmen der Legierungen aus dem mittleren Teil des Diagramms (Fig. 2) angeführt.

Die gegossenen Legierungen mit 62,77 Atom-% Pd (59,9 Gew.-%) und 63,84 Atom-% Pd (61 Gew.-%) entsprechen den Aufnahmen 7 und 8 und besitzen eine der von W. SANDER beschriebenen ähnliche Struktur: hier wechseln glänzende Nadeln mit grauen (in diesem Falle inhomogenen) Streifen. Nach dem Ausglühen aber ändert sich diese Struktur schroff: die lamellare Struktur wird durch das eutektischen Gemischen eigene typische Bild ersetzt. Die Legierungen



mit 62,77 Atom-% Pd (Aufnahme 10) stellt das Eutektikum dar, wo selten geringe Mengen der überschüssigen dunkelgefärbten Kompo-

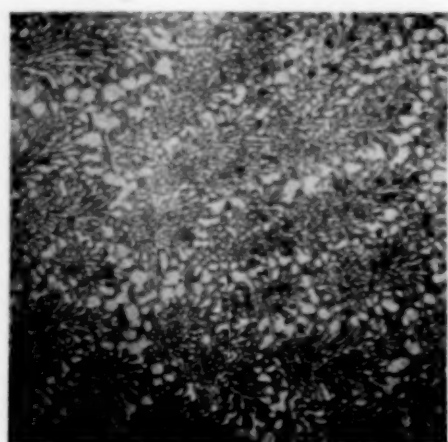


Fig. 3. 58,17 At.-% Pd  $\times 75$   
Ausgeglüht

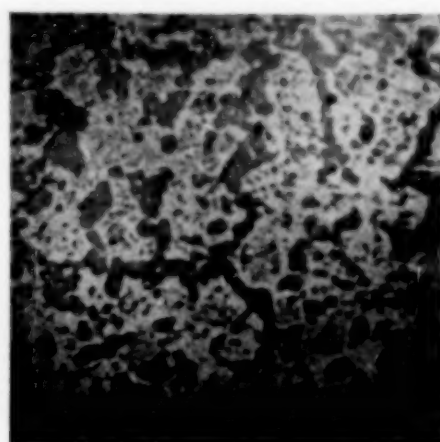


Fig. 4. 59,68 At.-% Pd  $\times 75$   
Ausgeglüht



Fig. 5. 62,5 At.-% Pd  $\times 75$   
Abgeschreckt



Fig. 6. 62,87 At.-% Pd  $\times 75$   
Abgeschreckt



Fig. 7. 62,77 At.-% Pd  $\times 75$   
Schnell abgekühlt (gegossen)



Fig. 8. 63,84 At.-% Pd  $\times 75$   
Schnell abgekühlt (gegossen)

nenten vorkommen; in größeren Mengen tritt dieselbe Komponente in der Legierung mit 62,09 Atom-% Pd (Aufnahme 9) auf.

Dagegen enthält die Legierung mit 63,84 Atom-% Pd (61 Gew.-%), Aufnahme 11, einen Überschuß der anderen helleren Komponente.



Fig. 9  $\times 150$   
62,09 At.-% Pd. Ausgeglüht

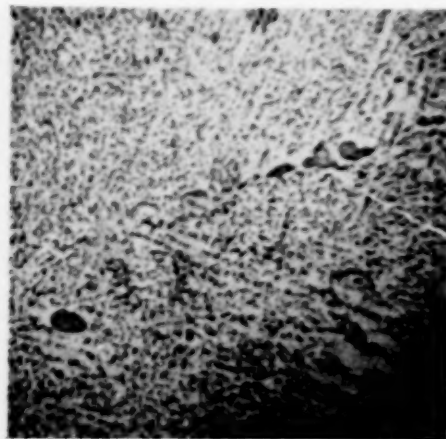


Fig. 10  $\times 150$   
62,77 At.-% Pd. Ausgeglüht

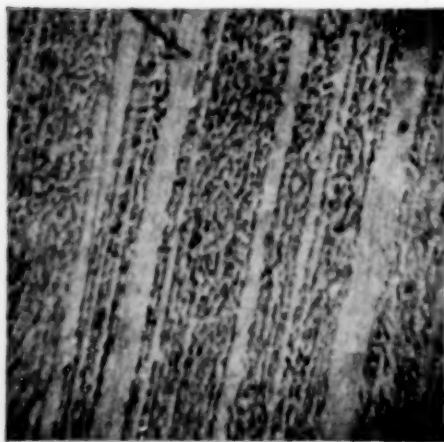


Fig. 11  $\times 150$   
63,84 At.-% Pd. Ausgeglüht

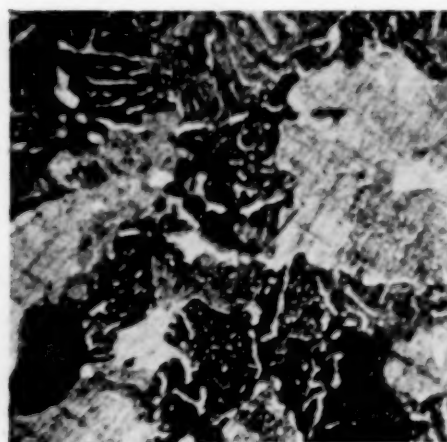


Fig. 12  $\times 150$   
65,27 At.-% Pd. Ausgeglüht



Fig. 13. 66,45 At.-% Pd  $\times 75$   
Abgeschreckt



Fig. 14  $\times 150$   
67,7 At.-% Pd. Ausgeglüht

Die der Zusammensetzung nach der chemischen Verbindung  $\text{Pd}_5\text{Sb}_3$  (62,5 Atom-% oder 59,6 Gew.-% Pd) entsprechenden und



derselben nahekommenden Legierungen erweisen sich also inhomogen. Dadurch ist die Möglichkeit der Existenz der Verbindung  $\text{Pd}_5\text{Sb}_3$  in den ausgeglühten Legierungen ausgeschlossen. Erwägt man, daß über der Umwandlungstemperatur ( $545^\circ$ ) die Legierungen in diesem Teile des Diagramms eine homogene, einer festen Lösung eigene Struktur (Aufnahmen 5 und 6) aufweisen, so ist die Umwandlung bei  $545^\circ$  als ein eutektoider Zerfall einer festen Lösung in zwei Komponenten anzusehen: in die chemische Verbindung  $\text{PdSb}$  (dunkle Komponente) und in die helle feste Lösung von der Grenzkonzentration 71 Atom-% Pd (helle Komponente), welche auf dem Diagramm dem Punkte *K* entspricht. Nach dem Erstarren bei der Temperatur des Übergangspunktes ( $850^\circ$ ) stellen die Legierungen, deren Zusammensetzung zwischen den Punkten *i* und *k* enthalten ist, ein mechanisches Gemisch zweier festen Lösungen von der Grenzkonzentration 66,25 und 71 Atom-% Pd (63,5 und 68,5 Gew.-%) dar. Die erste Komponente erleidet bei Abnahme der Temperatur einen Zerfall, zuerst infolge der Ausscheidung der zweiten Komponente längs der Löslichkeitslinie *ir*, und dann infolge des eutektoiden Zerfalls.

Geht man zu Legierungen mit höherem Palladiumgehalt über, so nimmt die relative Menge der ersten Komponente (66,25 Atom-% Pd) allmählich ab und zugleich sinkt auch die Menge des Eutektoids in den Legierungen, wie dieses auf den Mikroaufnahmen 12 und 14 zu sehen ist.

In Aufnahme 13 ist das Kleingefüge der Legierung mit 66,45 Atom-% Pd (63,7 Gew.-%), bei  $650^\circ$  abgehärtet, dargestellt — der helle Anteil gehört den primär ausgeschiedenen Kristallen einer festen Lösung mit 71 Atom-% Pd bei der Temperatur des Übergangspunktes an, die streifenartige Struktur des Polyeders rechts im Schlitze verdankt ihr Dasein der Ausscheidung derselben festen Lösung längs der Löslichkeitslinie *ir* infolge ungenügender Abschreckung.

Die Mikroaufnahme 3 stellt das durch die chemische Verbindung  $\text{PdSb}$  einerseits und durch die feste Lösung von der Grenzkonzentration mit 61 Atom-% Pd andererseits gebildete Eutektikum dar. Die einzelnen Komponenten des Eutektikums besitzen bedeutend größere Masse bei einer gewissen Zunahme des Palladiumgehalts in den Legierungen (Aufnahme 4); hier findet wahrscheinlich eine Vereinigung der einzelnen Partikel statt; auf einem hellen Grunde sind übrigens Anhäufungen auch von Eutektikum und von einer feineren Struktur bemerkbar.

**Die elektrische Leitfähigkeit des Systems Palladium-Antimon**

Die Muster für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Legierungen innerhalb der Grenze 50—75 Atom-% Pd wurden nach der Methode N. I. STEPANOW<sup>1)</sup> durch Einsaugen in Glas — und in einigen Fällen in Porzellanröhrchen hergestellt. Die Legierungen wurden unter einer Schicht Calciumchlorid im Kryptolofen in Porzellantieglern, welche sich in Graphittiegeln befanden, dargestellt. Alle Legierungen auf diesem Distrikte erwiesen sich als höchst spröde, und daher war man gezwungen, um dieselben von der Glas- oder Porzellanhülle zu trennen, die noch glühenden Röhrchen schnell in kaltes Wasser zu senken; das von unzähligen Rissen bedeckte Glas ließ sich leicht vom Stabe abtrennen.

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wurde mit Hilfe der THOMSON'schen Doppelbrücke<sup>2)</sup> im Vaseline-thermostaten bei 25° und 100° angestellt.

Der spezifisch elektrische Widerstand wurde in Ohm auf 1 cm<sup>3</sup> Legierung nach der Formel berechnet

$$\varrho = \frac{\pi d^2}{4} \cdot \frac{R}{l},$$

wo  $R$  der Ausschlag auf der THOMSON'schen Brücke,  $l$  die Länge zwischen dem Messer der Klemmen,  $d$  der Durchmesser des Musters ist.

Die spezifisch-elektrische Leitfähigkeit  $\lambda = \frac{1}{\varrho}$  und der Temperaturkoeffizient des Widerstandes wurde nach der Formel bestimmt:

$$\alpha_{25-100} = \frac{\varrho_{100} - \varrho_{25}}{100 \varrho_{25} - 25 \cdot \varrho_{100}}.$$

Das Ausglühen der Legierungen wurde in zugeschmolzenen Glasröhrchen bei 375° im elektrischen Rohrofen im Verlauf von 75 Stunden ausgeführt. Das wiederholte Ausglühen einiger Legierungen bei 475° während 12 Stunden wies keine Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit und im Vergleich zum ersten Ausglühen keinen wesentlichen Unterschied auf.

In Tabellen 2 und 3 sind die Ergebnisse für gegossene und ausgeglühte Legierungen angeführt und in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Auf der Kurve des Temperaturkoeffizienten der gegossenen Legierungen (durch Punkte bezeichnete Daten) ist das schroffe

<sup>1)</sup> N. I. STEPANOW, Journ. Russ. chem. Ges. **40** (1908), 1448; **44** (1912), 326; Z. anorg. Chem. **60** (1908), 209.

<sup>2)</sup> Eine ausführliche Beschreibung der Methodik vgl. S. N. PUSCHIN u. M. MAXIMENKO, Journ. Russ. chem. Ges. **41** (1909), 500; N. I. STEPANOW, Journ. Russ. chem. Ges. **44** (1912), 910.



Sinken des mittleren Teils derselben (61—65 Atom-% Pd) zu be-  
merken, welches offenbar von der Anwesenheit einer festen, bei  
545° infolge des plötzlichen Abkühlens der Stäbe bei der Darstellung,  
in ihre Komponenten nicht zerfallenen Lösung herstammt.

Tabelle 2  
Legierungen in gegossenem Zustande

Gew.-% Pd	Atom-% Pd	Spez. elektrischer Widerstand $\sigma \cdot 10^6$		Spez. elektrische Leitfähigkeit $\lambda \cdot 10^{-4}$		Temperatur- koeffizient d. Widerstandes $\alpha_{25-100}$
		25°	100°	25°	100°	
46,70	49,73	18,58	23,24	5,38	4,30	0,00365
50,17	53,14	20,48	24,89	4,88	4,02	0,00369
55,16	58,13	28,53	33,93	3,51	2,95	0,00269
58,00	60,92	27,79	33,03	3,60	3,03	0,00268
59,20	62,09	39,95	45,76	2,50	2,19	0,00204
60,00	62,87	48,95	54,97	2,04	1,82	0,00171
61,00	63,84	46,16	51,28	2,17	1,95	0,00154
62,00	64,81	45,40	51,21	2,20	1,95	0,00178
65,00	67,70	59,26	65,06	1,69	1,54	0,00135
66,66	69,23	75,82	82,57	1,32	1,21	0,00122

Tabelle 3  
Ausgeglühte Legierungen

Gew.-% Pd	Atom-% Pd	Spez. elektrischer Widerstand $\varrho \cdot 10^6$		Spez. elektrische Leitfähigkeit $\lambda \cdot 10^{-4}$		Temperatur- koeffizient d. Widerstandes $\alpha_{25-100}$
		25°	100°	25°	100°	
46,70	49,73	17,35	21,76	5,76	4,60	0,00370
50,17	53,14	18,65	22,89	5,36	4,37	0,00328
55,16	58,13	24,96	30,36	4,01	3,29	0,00311
58,00	60,92	27,80	33,87	3,60	2,95	0,00314
59,20	62,09	29,58	35,90	3,38	2,79	0,00307
60,00	62,87	32,34	39,09	3,09	2,56	0,00300
61,00	63,84	35,21	43,10	2,84	2,32	0,00323
62,00	64,81	36,26	43,64	2,76	2,29	0,00291
65,00	67,70	46,35	55,60	2,16	1,80	0,00285
66,66	69,23	—	—	—	—	0,00204

Die Veränderung des spezifisch-elektrischen Widerstandes, der  
Leitfähigkeit, wie auch des Temperaturkoeffizienten verläuft in den  
ausgeglühten Legierungen gleichmäßig und weist auf keine An-  
wesenheit eines singulären Punktes auf der Ordinate der chemischen  
Verbindung  $\text{Pd}_5\text{Sb}_3$  hin, wie dieses auf Grund des Studiums des  
Kleingefüges zu erwarten war.

Es ist zu bemerken, daß die Daten für den spezifisch-elektrischen  
Widerstand und den Temperaturkoeffizienten nicht genau auf einer  
geraden Linie, sondern auf einer gewissen Kurve, deren Krümmung  
aber unbedeutend ist, lagern.

Stellt man die Ergebnisse des vergleichenden Studiums der Schmelzbarkeit, der Mikrostruktur und der elektrischen Leitfähigkeit zusammen, so gelangt man zu dem Schlusse, daß an der Struktur der ausgeglühten Palladium-Antimonlegierungen innerhalb der Grenze

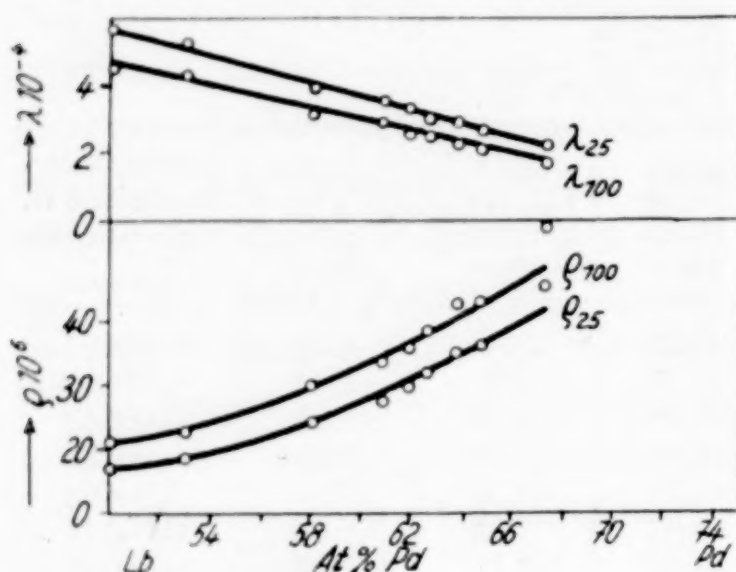


Fig. 15

50—71 Atom-% Pd zwei Bestandteile teilnehmen: die chemische Verbindung  $\text{PdSb}$  und die feste Lösung von Sb in  $\text{Pd}_3\text{Sb}$  von der Grenzkonzentration 71 Atom-% Pd. In den Legierungen mit 58,17 Atom-% Pd bilden diese zwei Komponenten ein Eutektikum und bei Zunahme des Palladiumgehaltes bis 62,87 Atom-% Pd — ein Eutektoid.

Die Umwandlung in festem Zustande bei  $545^\circ$ , die von bedeutender Wärmeausscheidung begleitet wird, stellt einen eutektoiden Zerfall der festen Lösung dar. Die Existenz der chemischen Verbindung  $\text{Pd}_5\text{Sb}_3$  wird also durch nichts bestätigt.

Es ist nicht ohne Interesse, die Analogie in der Diagrammstruktur in den Systemen Pd-Sb und C-Fe zu vermerken; in letzterem Falle existiert ebenso ein eutektoider Zerfall einer festen Lösung, die bei einem Gehalte von 1,7% C als Komponente im Eutektikum (4,3% C) enthalten ist. Die gegossenen Legierungen mit 62,77 und 63,84 Atom-% Pd (Aufnahmen 7 und 8) besitzen eine Mikrostruktur, die der Martensitstruktur der Eisenkohlenstofflegierungen ähnlich ist. Hier sind dieselben langen, in mehreren Richtungen parallel gelegenen Nadeln vorhanden.

Eine ähnliche Struktur des Gleichgewichtsdigrammes wird auch in einigen anderen Systemen beobachtet, besonders gut ist ein ähnlicher eutektoider Zerfall am Beispiele des Systems Al-Zn in letzter Zeit durch eine ganze Reihe Forscher<sup>1)</sup> studiert worden.

Zum Schluß erachte ich es als angenehme Pflicht, meinen tiefsten Dank Herrn Akad. N. S. KURNAKOW auszusprechen, dessen Ratschläge und Anweisungen ich während der ganzen Arbeit benutzte.

<sup>1)</sup> D. HANSON u. MARIE GAYLER, Journ. Inst. Metals **27** (1924), 267; T. TANABE, Journ. Inst. Metals **32** (1924), 415; TOMIMATU YSIHARA, Journ. Inst. Metals **33** (1925), 73.

*Leningrad, Chemisches Laboratorium des Berginstituts.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. August 1932.



## Bemerkung zur Systematik der seltenen Erden

VON WILHELM KLEMM

1. Vor 2 Jahren hat der Verfasser<sup>1)</sup> gezeigt, daß das von HUND<sup>2)</sup> zur Erklärung des Magnetismus der Ionen der seltenen Erden gegebene Schema für die Bahn- und Spinnmomente der 4f-Elektronen auch das Auftreten anormaler Wertigkeiten und den Gang der Farben erklärt. Diese Eigenschaften führen zu folgendem Schema, in dem  $\text{La}^{+++}$ ,  $\text{Gd}^{+++}$  und  $\text{Cp}^{+++}$  ebenso bevorzugte Stellen einnehmen, wie die Edelgase im periodischen System aller Elemente:

							$\text{La}^{+++}$
$\text{Ce}^{+++}$	$\text{Pr}^{+++}$	.....				$\text{Eu}^{+++}$	$\text{Gd}^{+++}$
$\text{Tb}^{+++}$	$\text{Dy}^{+++}$	.....				$\text{Yb}^{+++}$	$\text{Cp}^{+++}$

G. ENDRES<sup>3)</sup> hat kürzlich Messungen der Löslichkeitsprodukte von Y-, La-, Pr-, Nd-, Sm-, Gd- und Dy-Hydroxyd durchgeführt und gefunden, daß „zwischen Ionenradius und Basizität ein paralleler Gang besteht“. Am Schluß seiner Mitteilung geht ENDRES auch kurz auf die Einteilung der seltenen Erden ein. Indem er nämlich das eben genannte Ergebnis auch auf diejenigen Erden überträgt, deren Basizität er noch nicht gemessen hat, kommt er auf Grund der Radienwerte zu folgender Einteilung der seltenen Erden nach ihren Basizitäten:

Cererden	{	Neodymerden (Ce, Pr, Nd, 61)
	{	Gadolinerden (Sm, Eu, Gd)
Yttererden	{	Erbinerden (Tb, Dy, Ho, Er, Tu)
	{	Ytterbinerden (Yb, Cp).

Diese „basische“ Einteilung ist mit der vom Verfasser gegebenen Systematik insofern im Einklang, als in beiden Fällen eine Einteilung in  $\text{Ce}^{+++}$  bis  $\text{Gd}^{+++}$  einerseits,  $\text{Tb}^{+++}$  bis  $\text{Cp}^{+++}$  andererseits vorgeschlagen wird. Hier bietet also die Einteilung von ENDRES in bezug auf das Ergebnis nichts Neues, sondern nur eine weitere Begründung. Die weitere Unterteilung von ENDRES geht hingegen über die Systematik des Verfassers hinaus. Es ist daher einmal die

<sup>1)</sup> W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **184** (1929), 345; **187** (1930), 29.

<sup>2)</sup> F. HUND, Z. Physik **33** (1925), 855.

<sup>3)</sup> G. ENDRES, Z. anorg. u. allg. Chem. **205** (1932), 321.

Frage zu stellen, wie weit diese Unterteilung als gesichert anzusehen ist; zum anderen ist zu erörtern, ob sie nur für Ionenradien und Basizitäten gilt oder auch für andere Eigenschaften.

2. Die Vorfrage, wie weit die Einteilung von ENDRES als gesichert gelten kann, sei hier nur ganz kurz erörtert. Man könnte es immerhin als fraglich bezeichnen, ob die vorliegenden Dichtebestimmungen wirklich so genau sind, daß man alle Abweichungen von einem glatten Verlauf — die meist nur wenige Zehntel Prozente ausmachen! — als gesichert betrachten darf.<sup>1)</sup> Es ist jedoch anzuerkennen, daß die Feinheiten des Ganges bei den hier in erster Linie in Frage kommenden Messungen von GOLDSCHMIDT an Oxyden und von VON HEVESY an Sulfat-Oktohydraten einen weitgehend parallelen und mit den Basizitätsmessungen von ENDRES scheinbaren Verlauf zeigen, so daß sie sich gegenseitig stützen. Als endgültig bewiesen wird man die Einteilung von ENDRES aber erst dann ansehen können, wenn durch zuverlässige Basizitätsmessungen für alle Erden und durch Präzisionsdichtebestimmungen für möglichst viele Verbindungstypen die experimentelle Grundlage verbreitert ist. Nicht zum Ausdruck kommt bei ENDRES die relativ große Differenz in den Molräumen von Ce- und Pr-Verbindungen; ferner ist die Zuteilung des Elements 61 zu den Neodymerden natürlich willkürlich.

3. Die wesentlich wichtigere Frage ist die, ob die Einteilung von ENDRES auch die periodischen Eigenschaften der seltenen Erden — Wertigkeit, Magnetismus und Farbe — wiedergibt. Wäre dies der Fall, so wäre die Systematik des Verfassers zu erweitern; sollte es jedoch nicht zutreffen, so bliebe die Einteilung von ENDRES auf Ionenradien und Basizitäten beschränkt.

Vor der Erörterung dieser Frage sei auf einen wesentlichen Unterschied zwischen der Einteilung von ENDRES und der Systematik des Verfassers hingewiesen. Nach ENDRES finden sich in jeder Gruppe (bzw. Untergruppe) in bezug auf Ionenradien und Basizitäten sehr ähnliche Vertreter, während sich diese Eigenschaften beim Übergang von einer Gruppe zur anderen ziemlich sprunghaft ändern. Der Verfasser hingegen ist davon ausgegangen, daß  $\text{La}^{+++}$ ,  $\text{Gd}^{+++}$  und  $\text{Ce}^{+++}$  besonders stabile Elektronenkonfigurationen bilden, die durch S-Terme und Farblosigkeit ausgezeichnet sind und denen die Nachbarelemente durch Bildung 2- und 4wertiger Verbindungen zustreben. Die Übergänge sind hier durchweg allmählich.

<sup>1)</sup> In den auf 1% abgerundeten Radienwerten von GOLDSCHMIDT drücken sich die Feinheiten, auf die es hier ankommt, zum großen Teil nicht mehr aus!



Schon diese Gegenüberstellung zeigt, daß die von ENDRES auf Grund von Ionenradien und Basizitäten aufgestellte Einteilung nicht ohne weiteres für die periodischen Eigenschaften gelten kann, weil diese sich nicht sprunghaft ändern. ENDRES glaubt zwar, daß die periodischen Eigenschaften mit seiner Einteilung vereinbar sind; seine Argumente scheinen aber nicht hinreichend beweiskräftig:

a) Wertigkeit. Der Verfasser hatte darauf hingewiesen, daß der Beginn der Hauptgruppen durch das Auftreten vierwertiger Verbindungen ausgezeichnet ist. ENDRES sucht in analoger Weise die „Nebencäsuren“ zwischen 61 und Sm bzw. zwischen Tu und Yb durch das Auftreten zweiwertiger Verbindungen bei Sm und Yb zu stützen. Nun ist aber — bei einer Betrachtung mit fortschreitender Ordnungszahl — eindeutig nur der Anfang des Auftretens vierwertiger und der Endpunkt des Auftretens zweiwertiger Verbindungen festzustellen. Der Anfang des Auftretens zweiwertiger Verbindungen ist dagegen nicht so ohne weiteres festzulegen; er hängt vielmehr ganz von den Reduktionsbedingungen und vom Anion ab. Zudem fehlen gerade beim Tu, dessen Verhalten für diese Frage von besonderer Bedeutung wäre, bisher Reduktionsversuche. Man muß es daher durchaus als fraglich bezeichnen, ob zwischen dem Auftreten zweiwertiger Verbindungen und den Unterteilungen nach ENDRES ein Zusammenhang besteht.

b) Magnetismus. Bezüglich des Magnetismus kann ENDRES zugunsten seiner Einteilung anführen, daß die Maxima des Paramagnetismus bei beiden Hauptgruppen in der ersten Nebengruppe liegen. Das ist gewiß richtig, kann jedoch kaum als Argument für die Berechtigung der Nebencäsuren angesehen werden. Auf diese Frage sei etwas ausführlicher eingegangen, da bei mündlichen Unterhaltungen gelegentlich behauptet worden ist, der Verlauf des Magnetismus sei mit der Systematik des Verfassers nicht im Einklang.

Den Paramagnetismus der Ionen der seltenen Erden erklärt man nach HUND in guter Übereinstimmung mit dem Experiment bekanntlich so, daß die Gesamt-Bahn- und -Spinmomente ( $l_{\text{ges.}}$  bzw.  $s_{\text{ges.}}$ ) der einzelnen Elektronenkonfigurationen ein Gesamtmoment  $j$  ergeben, das in der ersten Hälfte gleich  $l_{\text{ges.}} - s_{\text{ges.}}$ , in der zweiten gleich  $l_{\text{ges.}} + s_{\text{ges.}}$  ist. Während der Verlauf von  $j$ , der den wirklich gemessenen Werten entspricht, etwas unübersichtlich ist, ist der der primären Größen  $l_{\text{ges.}}$  und  $s_{\text{ges.}}$  sehr einfach. Die nachstehende Tabelle zeigt deutlich die Sonderstellung von  $\text{La}^{+++}$  und  $\text{Ce}^{+++}$  (Minima von  $l_{\text{ges.}}$  und  $s_{\text{ges.}}$ ) sowie von  $\text{Gd}^{+++}$  (Minimum von  $l_{\text{ges.}}$  und Maximum von  $s_{\text{ges.}}$ ), wie es der Systematik des Verfassers entspricht.

	<b>La<sup>3+</sup></b>	Ce <sup>3+</sup>	Pr <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	<b>61<sup>3+</sup></b>	Sm <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	<b>Gd<sup>3+</sup></b>	Tb <sup>3+</sup>	Dy <sup>3+</sup>	Ho <sup>3+</sup>	Er <sup>3+</sup>	Tu <sup>3+</sup>	Yb <sup>3+</sup>	<b>Cp<sup>3+</sup></b>
$l_{\text{ges.}}$	<b>0</b>	3	5	6	6	5	3	<b>0</b>	3	5	6	6	5	3	<b>0</b>
$s_{\text{ges.}}$	<b>0</b>	1/2	2/2	3/2	4/2	5/2	6/2	<b>7/2</b>	6/2	5/2	4/2	3/2	2/2	1/2	<b>0</b>
$j$	0	5/2	8/2	9/2	8/2	5/2	0	7/2	12/2	15/2	16/2	15/2	12/2	7/2	0

$\equiv$  Hauptcäsur }  
 $\equiv$  Nebencäsur } nach ENDRES

Umrandete Zahlen: Ausgezeichnete Konfigurationen nach dem Verfasser

Mit der Hauptcäsur der Einteilung von ENDRES ist die Sonderstellung von  $\text{Gd}^{+++}$  verträglich, wenn man auch nicht sagen kann, daß sich in bezug auf den Magnetismus  $\text{Eu}^{+++}$  und  $\text{Gd}^{+++}$  ähnlicher sind als  $\text{Gd}^{+++}$  und  $\text{Tb}^{+++}$ , wie es dem Sinn der Einteilung von ENDRES eigentlich entsprechen würde. Bei den Nebencäsuren hingegen, d. h. bei  $61^{+++}$  (bzw.  $\text{Nd}^{+++}$ ) und  $\text{Tu}^{+++}$ , findet sich im magnetischen Verhalten nicht die geringste Besonderheit.

c) Farbe. Die Farbe der Ionen der seltenen Erden ist eine theoretisch noch wenig geklärte Eigenschaft, so daß ihr weniger Gewicht beizumessen ist als Wertigkeit und Magnetismus. ENDRES vertritt die Ansicht, daß seine Einteilung den Verlauf der Farben wiedergibt, indem die Neodym- und Erbinerden gefärbt, die Gadolin- und Ytterbinerden farblos seien. Das ist zwar in der Hauptsache richtig, stimmt aber nicht durchgehend; denn die Ce(3)- und Tb(3)-Verbindungen sind farblos, während die Sm(3)-Verbindungen deutlich, wenn auch schwach, gefärbt sind. Das Charakteristische ist eben nicht ein Entweder — Oder (gefärbt oder farblos), sondern vielmehr eine Häufung der farblosen Verbindungen bei La, Gd, Cp und ihren Nachbarelementen.

4. Zusammenfassend kann man also sagen, daß die Einteilung von ENDRES, soweit die bei ihm neuartigen Nebencäsuren in Frage kommen, dem Verlauf von Wertigkeit, Magnetismus und Farbe nicht in befriedigender Weise gerecht wird. Sie gilt vielmehr nur für Basizitäten und Ionenradien. Es liegt daher auch kein Grund vor, die früher vom Verfasser gegebene Systematik zu erweitern. Die Frage, welche Gründe die Feinheiten im Verlauf von Ionenradien und Basizitäten bedingen, ist noch offen; ihre Beantwortung kann wohl auch zurückgestellt werden, bis weiteres experimentelles Material vorliegt.

**Hannover**, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Oktober 1932.



## Vergleich der aus Schmelze und Lösung gewonnenen intermetallischen Verbindung $\text{AuCd}_3$

Von P. A. THIESSEN und J. HEUMANN

Beim Einbringen unedler Metalle in sehr verdünnte Lösungen von Edelmetallen fällt gewöhnlich nicht das reine edle Metall aus, sondern es entstehen Niederschläge, die das edle Metall und das unedle enthalten.<sup>1)</sup> Das Verhältnis der Komponenten in diesen Niederschlägen entspricht öfters stöchiometrischen Proportionen, die in manchen Fällen auch der Zusammensetzung der Verbindungen aus Schmelzen der betreffenden Metalle entsprechen. Gewöhnlich bestehen jedoch im chemischen und galvanischen Verhalten Unterschiede zwischen den Verbindungen aus Schmelzen und den Niederschlägen gleicher Zusammensetzung. In solchen Fällen liegen also „isomere Mischkristalle“ vor.<sup>2)</sup> Bei der röntgenographischen Untersuchung solcher Körper, und zwar in den Systemen Sn-Cu, Cu-Cd und Au-Cd zeigte sich, daß außer isomeren Mischkristallen aus Lösungen Mischkristalle fallen können, die sowohl in der Zusammensetzung als auch in der Struktur völlig identisch sind mit den entsprechend zusammengesetzten intermetallischen Verbindungen aus Schmelzen.

Eingehender untersucht wurde von diesen Systemen die Verbindung  $\text{AuCd}_3$ , die aus der Schmelze und aus der Lösung leicht gewinnbar ist.

Die Verbindung  $\text{AuCd}_3$  entsteht als lockerer grauer Belag auf Cadmiumblechen (KAHLBAUM) beim Eintauchen in verdünnte wäßrige Lösungen von  $\text{AuCl}_4\text{H}$  bei Konzentrationen von  $5 \cdot 10^{-4}$  bis  $2 \cdot 10^{-3}$  Mol Gold in 1000  $\text{cm}^3$ .

Zur Untersuchung im Röntgenlichte wurde der Niederschlag vom Cadmiumbleche mit Wasser abgepinselt, getrocknet und in eine Markkapillare von 1 mm Weite gebracht. Mit  $\text{Cu}_K$ -Strahlung in einer zylindrischen Kammer von 57,2 mm Durchmesser ergab die Sub-

<sup>1)</sup> F. MYLIUS u. O. FROMM, Ber. **27** (1894), 630; vgl. ferner die zusammenfassende Abhandlung von G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **107** (1919), 217 ff.

<sup>2)</sup> G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **107** (1919), 217.

stanz ein sehr klares Diagramm mit scharfen Interferenzen. Das sehr linienreiche Diagramm weist auf ein Kristallsystem niedriger Symmetrie hin; eine Indizierung der DEBYE-SCHERRER-Diagramme ließ sich deshalb nicht durchführen.

Das Diagramm des Niederschlages aus der Lösung erwies sich als völlig identisch mit dem Diagramm der Verbindung  $\text{AuCd}_3$ , die aus der Schmelze gewonnen war.<sup>1)</sup>

Es wurde versucht Aufschluß zu erhalten über den Mechanismus der Bildung dieser Verbindung aus der Lösung. Die Auffassung, daß sich zunächst auf dem Cadmium elementares Gold abscheide, und daß dieses mit der Unterlage reagiere unter Bildung der genannten Verbindung, erschien unwahrscheinlich. Denn bei der niederen Temperatur war mit einer merklichen Diffusion der beiden Metalle ineinander nicht zu rechnen.

Wir vermuteten als Ursache für die Bildung der Verbindung aus der Lösung eine Elektrolyse aus einem gemischten Elektrolyten, der Au-Ion neben Cd-Ion enthielt. Die Möglichkeit einer solchen Deutung ist dadurch gegeben, daß während der Abscheidung des Goldes Cadmium in Lösung geht. Bevor demnach alles Gold abgeschieden ist, sind in der Lösung Ionen von Gold und Cadmium nebeneinander vorhanden.

Wir vermuteten ferner, daß die notwendige Spannung zur Abscheidung des Mischkristalles aus der die beiden Ionen enthaltenden Lösung gegeben sei durch das Lokalelement Gold-Cadmium, daß unmittelbar nach der ersten Abscheidung von Gold auf dem Cadmiumbleche entsteht.

Die Berechtigung einer solchen Vorstellung läßt sich beweisen durch den Versuch, die Verbindung  $\text{AuCd}_3$  durch eine normale Elektrolyse darzustellen unter analogen Bedingungen, wie sie vorliegen nach dem Eintauchen von Cadmiumblech in eine verdünnte Lösung von  $\text{AuCl}_4\text{H}$ .

Als Grundlage für einen solchen Versuch wurde zunächst analytisch festgestellt, wie bei der Bildung des Niederschlages von  $\text{AuCd}_3$  die Konzentrationen von Au- und Cd-Ionen in der Lösung zu verschiedenen Zeiten nach dem Einbringen des Cadmiumbleches in die Goldchloridlösung waren. Es zeigte sich, daß aus den verdünnten Lösungen bei sehr verschiedener Eintauchdauer des Bleches und demgemäß bei sehr verschiedenem Verhältnis von Au- zu Cd-Ionen immer die Verbindung  $\text{AuCd}_3$  entstand.

<sup>1)</sup> Für die Überlassung dieses Präparates haben wir Herrn Geheimrat TAMMANN zu danken.



Auf Grund dieser Befunde wurden bei der Vergleichselektrolyse am gemischten Elektrolyten die folgenden Konzentrationen gewählt:

I. 0,0021 Mol Au in 1000  $\text{cm}^3$

0,0021 „ Cd „ 1000 „

II. 0,0042 Mol Au in 1000  $\text{cm}^3$

0,0021 „ Cd „ 1000 „

III. 0,0021 Mol Au in 1000  $\text{cm}^3$

0,0042 „ Cd „ 1000 „

Die Spannung, bei der die Elektrolyse durchgeführt wurde, sollte mindestens dem Potentialsprunge  $\text{Au/Cd}$  entsprechen. Da die Elektrolyse an Platinelektroden erfolgte, mußte dieser Potentialsprung erhöht werden um mindestens den Betrag der Zersetzungsspannung von  $\text{CdSO}_4$ . Die gewählte Spannung betrug 4,9—5,3 Volt. Die konstant gehaltene Stromdichte betrug in zwei Versuchsreihen 0,01 bzw. 0,02  $\text{A/cm}^2$ . Die Dauer der Elektrolyse betrug 20 bis 30 Minuten. Die röntgenographische Untersuchung der kathodischen Abscheidung erwies die völlige Identität mit der Verbindung  $\text{AuCd}_3$  aus Schmelze und Lösung.

Damit ist der Beweis erbracht, daß die Entstehung der intermetallischen Verbindung  $\text{AuCd}_3$  nach dem Eintauchen von metallischen Cadmium in eine sehr verdünnte Goldchloridlösung auf Elektrolyse aus gemischtem, sehr verdünntem Au- und Cd-Ionen enthaltenden Elektrolyten beruht unter der Spannung des primär entstehenden Lokalelementes  $\text{Au/Cd}$ .

#### Zusammenfassung

1. Der beim Eintauchen von metallischem Cadmium in eine sehr verdünnte Lösung von Goldchlorid entstehende Niederschlag ist nicht nur in seiner Zusammensetzung, sondern auch in seiner röntgenographisch verglichenen Struktur identisch mit der intermetallischen, aus der Schmelze entstandenen Verbindung  $\text{AuCd}_3$ .

2. Die Bildung dieser Verbindung aus der Lösung beruht auf einer Elektrolyse aus sehr verdünntem, gemischtem, Au- und Cd-Ionen enthaltenden Elektrolyten unter der Spannung des primär entstehenden Lokalelements  $\text{Au/Cd}$ .

**Göttingen**, Institut für anorganische Chemie der Universität,  
Oktober 1932.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1932.

## **Bemerkung zu der Arbeit von A. Kutzelnigg „Über eine ziegelrote Form des Zinkoxyds“<sup>1)</sup>**

VON HARRY BERG

A. KUTZELNIGG beschrieb ein stickstoffenthaltendes rotes Zinkoxyd. Es sei darauf hingewiesen, daß bereits MYLIUS und FROMM in einer von KUTZELNIGG nicht angeführten Arbeit<sup>2)</sup> bei der Herstellung von reinem Zinkoxyd dieses rote stickstoffenthaltende ZnO beobachtet haben.

Sie stellten ZnO durch Hydrolyse einer ammoniakalischen Zinknitratlösung her und schrieben hierüber unter anderem folgendes: „Bisweilen färbt sich die Substanz hierbei rötlich; die Färbung rührt nicht von fremden Metalloxyden her, sondern gehört einer besonderen wahrscheinlich stickstoffhaltigen Verbindung an, welche durch stärkeres Glühen in Zinkoxyd übergeht.“

Der von A. KUTZELNIGG beim Glühen des roten Zinkoxyds gefundene Gewichtsverlust stimmt mit dem von MYLIUS und FROMM gefundenen annähernd überein.

---

<sup>1)</sup> A. KUTZELNIGG, Z. anorg. u. allg. Chem. **208** (1932), 23.

<sup>2)</sup> F. MYLIUS u. O. FROMM, Z. anorg. Chem. **9** (1895), 156.

**Berlin N 20, Fordonerstr. 3.**

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Oktober 1932.



## Über die Legierungen des Galliums mit Zink, Cadmium, Quecksilber, Zinn, Blei, Wismut und Aluminium

Von N. A. PUSCHIN, S. STEPANOVIĆ und V. STAJIĆ

Mit 2 Figuren im Text

Die Legierungen von Gallium mit anderen Metallen waren bisher noch nicht systematisch untersucht. Da uns eine gewisse Menge von Gallium (25 g) zur Verfügung stand, untersuchten wir die Zustandsdiagramme von sieben binären Systemen, die einerseits aus Gallium und andererseits aus Zink, Cadmium, Quecksilber, Zinn, Blei, Wismut und Aluminium zusammengesetzt waren. Für jedes dieser Systeme konnten wir nur sehr geringe Mengen von Gallium — etwa 3 g — verbrauchen. Bei dem relativ hohen spezifischen Gewichte des Galliums ( $d = 6,94$ ) mußte in engen Epruvetten gearbeitet werden, um eine ziemlich hohe geschmolzene Metallschicht zu erhalten, die zum Eintauchen der Thermometerkugel oder des Thermoelementes genügt. Bei niederen Temperaturen wurden dickwandige Glas- und bei höheren Quarzepruvetten verwendet. Die Temperaturen wurden mit einem speziellen Thermometer mit sehr kleiner Kugel oder mit einem Thermoelement gemessen. Da die Menge der Legierung sehr klein war, wurden bei Aufnahme der Abkühlungskurven Maßnahmen zur Verlangsamung des Abkühlungsprozesses vorgenommen. Bei niedrigen Temperaturen ist zur Abkühlung feste Kohlensäure angewendet worden.

Gallium benetzt gut Glas und Quarz, weshalb es sich auch fest an die Wände der Gefäße anschmiegt. Um dies zu verhindern, gaben wir in die Epruvette, vor Einführung des Galliums, eine gewisse Menge Paraffinöl, welches die Wände der Epruvette, des Thermometers und die Glashülle des Thermoelementes vor direktem Kontakte mit dem Gallium schützte.

Wie bekannt, gehört Gallium, ähnlich dem Wismut, zu jener kleinen Anzahl von Substanzen, die sich bei Abkühlung nicht zusammenziehen, sondern ausdehnen. Aus diesem Grunde sind die Epruvetten, in denen die Untersuchungen ausgeführt wurden, sowie auch die Hüllen des Thermoelementes bei dem Erstarren der Legie-

rungen sehr oft gesprungen. Auch in dieser Hinsicht diene das Paraffinöl gewissermaßen als Schutz.

Wie aus den weiteren Ausführungen ersichtlich sein wird, mischt sich Gallium im flüssigen Zustande nur teilweise mit Wismut, Cadmium und Blei und gar nicht mit Quecksilber. Dies ermöglichte eine leichte mechanische Trennung des Galliums von den letzten drei Metallen. Aber die kleinen Mengen von Gallium, die unsere Legierungen mit Wismut enthielten, konnten nur sehr schwer von diesem mechanisch abgeschieden werden.

Unser Präparat reinen Galliums krystallisierte bei 29,9°. Nun ist aber Gallium zu einer bedeutenden Unterkühlung fähig. Im System Ga-Hg ging diese Unterkühlung oft bis zum Gefrierpunkte des Quecksilbers herab, d. h. sie betrug fast 70°.

In den Systemen: Ga-Zn, Ga-Cd, Ga-Hg, Ga-Sn, Ga-Pb, Ga-Bi und Ga-Al, die wir untersuchten, sind vollständige Abkühlungskurven aufgenommen worden. Die erhaltenen Resultate sind in den Tabellen 1—6 angeführt und in den Fig. 1 und 2 graphisch dargestellt.

In den Tabellen bedeutet:  $t_1$  die Temperatur bei der Ausscheidung der ersten Krystalle,  $t_2$  die Temperatur und  $z$  die Dauer der Kristallisation der eutektischen Mischung,  $t_3$  die Temperatur des vollständigen Erstarrens der unteren Schicht,  $t_4$  und  $z_4$  die Temperatur bzw. Dauer des vollständigen Erstarrens der oberen Schicht.

Tabelle 1  
Gallium-Zink

Gew.-% Ga	0	20	30	40	50	60	70	75	80	85	90	100
$t_1$	419	348	313	282	251	216	184	165	141	112	70	29,9
$t_2$	—	25	24,7	25	25	25,3	25	25	25	25	25	—
$z$	—	0,3	0,5	0,8	1,0	1,2	1,4	1,5	1,8	2,3	2,8	—

Tabelle 2  
Gallium-Cadmium

Gew.-% Ga	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	7,0	8,0
$t_1$	321	309,5	296	289,5	284,0	281	275	271
$t_3$	—	258	258	258	258	258	258	258
Gew.-% Ga	40	52	55	77	85	92	100	
$t_3$	252	250	253	250	208	—	—	
$t_4$	28	29,2	29,2	29,4	29,5	29,6	29,9	

Tabelle 3  
Gallium-Quecksilber

Gew.-% Ga	0	10	20	30	50	70	80	85	90	95	100
$t_4$	—	25	26	27	27	27	27	27	27	28	29,9
$t_3$	-38,9	-39	-39	-39	-39	-39	—	—	—	—	—



Tabelle 4  
Gallium-Zinn

Gew.-% Ga	0	10,4	37,0	57,6	77	91,7	100
$t_1$	232	201	141	92	47,8	—	29,9
$t_2$	—	15	19	19	19,5	20	—
$z$	—	0,4	2,5	6,5	8,0	10,6	—

Tabelle 5  
Gallium-Blei

Gew.-% Ga	0	1,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
$t_1$	327	324,5	321	318	—	—	—
$t_3$	—	—	—	—	317	317	317
Gew.-% Ga	14,4	25,2	40,3	50,2	54,5	86,5	100
$t_3$	315	—	312	311,5	310	292	—
$t_4$	—	29,2	29,2	29,2	29,5	29,5	29,9

Tabelle 6  
Gallium-Wismut

Gew.-% Ga	0	4	6	7,5	10	12,5
$t_1$	271	248	239	233	228	—
$t_3$	—	225	225	225	225	225
$t_4$	—	—	—	—	29,2	28,7
Gew.-% Ga	25	37,7	50,5	65,4	86,4	100
$t_1$	—	—	—	—	—	—
$t_3$	225	224	222	222	200	—
$t_4$	28,7	28,7	29,9	29,9	29,9	29,9

Wie aus den Tabellen 1 und 4 und Fig. 1 ersichtlich ist, bestehen die Zustandsdiagramme der Systeme Ga-Zn und Ga-Sn aus zwei Ästen, die sich im eutektischen Punkte schneiden, der im System Ga-Zn bei der Konzentration von etwa 5 Gew.-% Zink und 25° liegt, und im System Ga-Sn bei der Konzentration von etwa 8 Gew.-% Zinn und 20°.

In den übrigen vier Systemen begegnen wir der Bildung zweier sich nicht mischenden Schichten. In der oberen

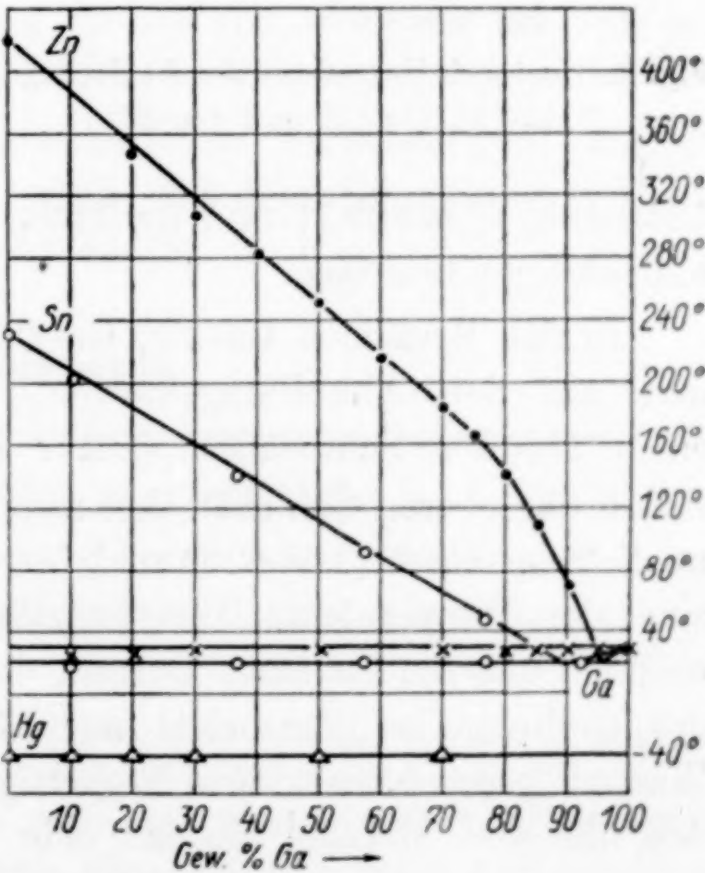


Fig. 1. Zustandsdiagramme der Legierungen Ga-Zn, Ga-Sn und Ga-Hg

befindet sich das leichtere Gallium, in der unteren die zweite Komponente.

In dem System Ga-Hg beobachtet man auf den Abkühlungskurven aller Legierungen zwei Haltepunkte: einen in der Nähe der Schmelztemperatur des Galliums, den anderen bei dem Erstarrungspunkte des Quecksilbers ( $-39^{\circ}$ ). Dies deutet auf die Unmischbarkeit der Komponenten in der flüssigen Phase hin. Die gegenseitige Löslichkeit von Gallium und Quecksilber, wenn diese überhaupt existiert, ist sehr gering, weil das Quecksilber keine bemerkbare Erniedrigung des Gefrierpunktes zeigte; und die beobachtete geringe Verminderung des Gefrierpunktes von Gallium ist am wahrscheinlichsten

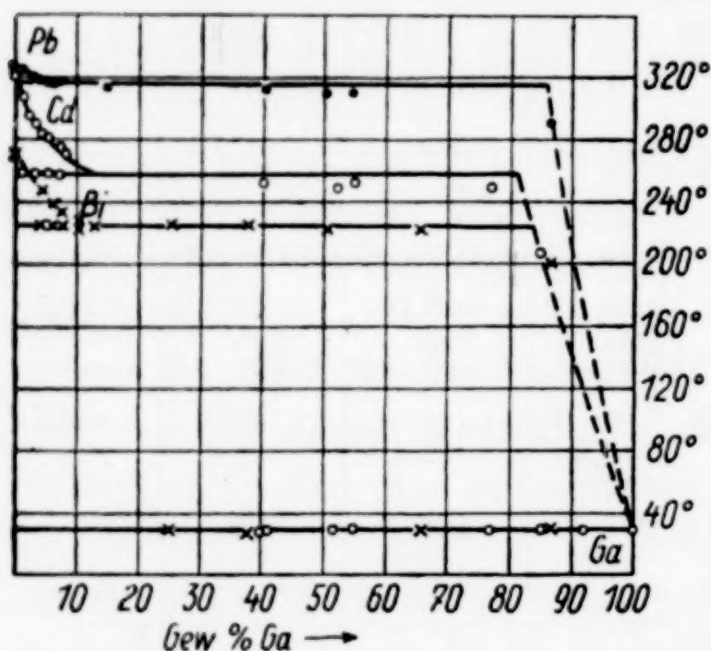


Fig. 2. Zustandsdiagramme der Legierungen Ga-Pb, Ga-Cd und Ga-Bi

festzustellen ( $=69,7$ ) und dadurch die Einatomigkeit des Galliummoleküls zu beweisen.

In den Systemen Ga-Pb, Ga-Cd und Ga-Bi (Fig. 2) beobachtet man auf den Abkühlungskurven ebenfalls je zwei Haltepunkte: einen bei der Schmelztemperatur des reinen Galliums (Kristallisation der oberen Schicht), den zweiten im System Ga-Cd bei  $258^{\circ}$ , im System Ga-Bi bei  $225^{\circ}$  und im System Ga-Pb bei  $317^{\circ}$  — dies sind die Temperaturen des vollständigen Erstarrens der entsprechenden unteren Schicht. Daraus, daß die Kristallisationstemperatur des Galliums bei Versuchen zur Lösung von Cadmium, Blei und Wismut keine bemerkbare Erniedrigung zeigt, muß man schließen, daß alle drei Metalle, ähnlich dem Quecksilber, keine Zeichen der

durch kleine Unterkühlung und nicht durch das Lösen von Quecksilber erklärbar. Bei höheren Temperaturen wächst die Löslichkeit von Gallium in Quecksilber. Dies kann man daraus schließen, daß es RAMSAY<sup>1)</sup> seinerzeit gelungen ist, durch Lösen von Gallium in kochendem Quecksilber (in der Menge von  $0,7855\%$ ) eine Verminderung des Dampfdruckes des letzteren zu konstatieren, das Molekulargewicht des Galliums

<sup>1)</sup> W. RAMSAY, Journ. chem. Soc. **55** (1889), 521.



Löslichkeit in Gallium, nahe seiner Schmelztemperatur, aufweisen. Bei höheren Temperaturen scheint die Löslichkeit aller drei Metalle in Gallium zu wachsen, während sich Gallium selbst in allen drei Metallen löst. Seine maximale Löslichkeit in flüssigem Blei überschreitet aber nicht 5%, wobei die Kristallisationstemperatur des Bleis von 327° auf 317° sinkt. Etwas größer ist die Löslichkeit des Galliums in flüssigem Cadmium und flüssigem Wismut. Sie ist in beiden letztgenannten Metallen fast gleich und beträgt in Wismut etwa 11% und in Cadmium 12—13%. Dabei sinkt die Kristallisationstemperatur des Cadmiums von 321° auf 258° und die des Wismuts von 271° auf 225°.

Der Stellung im periodischen System und seinen Eigenschaften nach ist Gallium analog dem Aluminium. Diese Analogie zeigte sich auch bei den Legierungen mit den Schwermetallen. Wie wir eben gesehen haben, bildet es, ähnlich dem Aluminium, zwei nicht mischbare flüssige Schichten mit Cadmium, Blei und Wismut und eutektische Mischungen mit Zink und Zinn.<sup>1)</sup> Aber im Verhalten zu den Leichtmetallen besteht zwischen Gallium und Aluminium ein wesentlicher Unterschied: während sich Aluminium im flüssigen Zustande mit Kalium und Natrium nicht mischt, gibt Gallium mit Natrium eine schwerschmelzende Verbindung. Wir haben die Untersuchung des Systems Ga-Na noch nicht beendet, aber schon eine Zugabe von 15 Atom-% Natrium gab eine Verbindung, die auch bei 450° in der übrigen Masse des Galliums ungelöst blieb.

Mit Aluminium selbst gibt Gallium drei Verbindungen:  $\text{Ga}_2\text{Al}$  mit der Schmelztemperatur 290°;  $\text{GaAl}$  mit dem Schmelzpunkt 376° und  $\text{GaAl}_2$  mit dem Schmelzpunkt 464°.<sup>2)</sup>

### Zusammenfassung

Die Zustandsdiagramme der Legierungen von Gallium mit Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Bi und Al wurden ausgearbeitet.

1. Es wurde bewiesen, daß Gallium mit Cadmium, Quecksilber, Wismut und Blei zwei unmischbare flüssige Schichten bildet,

<sup>1)</sup> Vergleich: Legierungen Al-Cd, Al-Pb, Al-Sn, Al-Bi: GWYER, Z. anorg. Chem. **57** (1908), 149; **49** (1906), 315; HEYCOCK u. NEVILLE, Journ. chem. Soc. **57** (1890), 376. — Legierungen Al-Zn: SHEPHERD, Journ. phys. Chem. **9** (1905), 504; HEYCOCK u. NEVILLE, Journ. chem. Soc. **71** (1897), 383.

<sup>2)</sup> Das Zustandsdiagramm des Systems Ga-Al wird separat veröffentlicht werden.

mit Zink und Zinn eutektische Mischungen; mit Aluminium drei Verbindungen  $\text{Ga}_2\text{Al}$ ,  $\text{GaAl}$  und  $\text{GaAl}_2$  und mit Natrium eine schwer-schmelzbare Verbindung, deren Zusammensetzung noch nicht genauer festgestellt worden ist.

2. Die maximale Löslichkeit des Galliums in flüssigem Blei ist 5%, in Wismut etwa 11%, in Cadmium 12—13%, während in flüssigem Quecksilber Gallium bei niederen Temperaturen praktisch unlöslich ist.

Dem Fond des verstorbenen Herrn LUKA ČELOVIĆ-TREBINJAC sprechen wir für die materielle Unterstützung dieser Arbeit unseren verbindlichsten Dank aus.

**Beograd**, Universität, Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Fakultät

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Oktober 1932.



## Beitrag zur Kenntnis der Doppelverbindungen des Zirkonsulfates

VON HANS TRAPP

Gelegentlich angestellter Großversuche mit dem Ziel der Herstellung reinen Zirkonxyds aus natürlichen Zirkonerzen konnte Verfasser aus Kristallkrusten, die sich aus Lösungen, bestehend aus Zirkonsulfat, Ferrosulfat, Titansulfat und freier Schwefelsäure abgeschieden hatten, gut ausgebildete Kristalle, in allerdings geringerer Menge, herauslesen, die  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{FeSO}_4$  im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1 enthielten.

Aus der Art der Ablagerung der Kristalle in Gemeinschaft mit neutralem Zirkonsulfat und der Zusammensetzung der Mutterlauge wurde erschlossen, daß diese Verbindung des Zirkonsulfats mit Ferrosulfat nur aus stark saurer (50—60 Gew.-%iger)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung kristallisiere.

Bei der sehr komplexen Natur des Zirkonsulfats, bzw. der Zirkon-Schwefelsäuren, deren Umwandlungen ineinander leider immer noch völlig ungeklärt und weitgehend von der Vorgeschichte der Substanzen abhängig sind, ist die Feststellung der Doppelverbindungen durch Konzentrationsdiagramme recht schwierig. Eisen-Zirkon-Sulfatlösungen haben im Gegensatz zu Ferrosulfatlösungen eine mehr nach Olivgrün hinneigende Farbe.

Behandelt man wasserunlösliches, basisches Sulfat (Mol  $\text{ZrO}_2$  :  $\text{SO}_3$  wie 1 : 0,75) mit einer Lösung von Ferrosulfat, so geht das basische Zirkonsulfat in Lösung, ohne daß es zunächst gelingt, eine kristallisierbare Verbindung zu erhalten. Genau wie Ferrosulfat verhält sich auch Zinksulfat.

In Rekonstruktion der oben erwähnten Verhältnisse, bei denen Verfasser zuerst diese Ferrosulfatdoppelverbindungen erkannte, wurden zur Herstellung der Doppelsulfate des Eisens und Zinks die folgenden Verhältnisse gewählt.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der beiden Körper diente ein basisches Zirkonsulfat von der Zusammensetzung:

49,49%  $\text{ZrO}_2$ ,22,77 „  $\text{SO}_3$ ,27,74 „  $\text{H}_2\text{O}$  aus der Differenz

und der molaren Zusammensetzung Mol  $\text{ZrO}_2 : \text{SO}_3 : \text{H}_2\text{O}$  wie  
1 : 0,71 : 3,83.

Das Material war sehr rein und enthielt verglüht über 99,8%  $\text{ZrO}_2$ .  
Die Beimengungen bestanden aus

 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  etwa 0,1 %, $\text{TiO}_2$  „ 0,1 „ $\text{SiO}_2$  „ 0,05 „.

Das wasserunlösliche, basische Sulfat ist durch Behandlung mit  
30%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad in Lösung zu bringen.  
Die auf diese Weise erhaltenen Lösungen mit dem errechneten Über-  
schuß an Schwefelsäure und den äquivalenten Mengen Ferrosulfat  
bzw. Zinksulfat wurden auf dem Wasserbad eingedampft. Die aus-  
geschiedenen Kristalle, auf Ton abgepreßt, hatten die folgende Zu-  
sammensetzung:

Fe-Salz: 21,85%  $\text{ZrO}_2$ ; 14,70%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 44,21%  $\text{SO}_3$ ; 19,90%  
 $\text{H}_2\text{O}$  (aus Differenz).

Molares Verhältnis  $\text{ZrO}_2 : \text{FeO} : \text{SO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1,05 : 3,23 : 6,32$ .

Zn-Salz: 20,67%  $\text{ZrO}_2$ ; 13,89%  $\text{ZnO}$ ; 45,51%  $\text{SO}_3$ ; 19,93%  
 $\text{H}_2\text{O}$  (aus Differenz).

Molares Verhältnis  $\text{ZrO}_2 : \text{ZnO} : \text{SO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1,02 : 3,39 : 6,59$ .

Die abgepreßten, jedoch wegen der Gefahr der Zersetzung nicht  
gewaschenen Doppelverbindungen enthalten noch Mutterlauge  
(50%ige Schwefelsäure), was in der Formel durch erhöhten  $\text{SO}_3$ - und  
 $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt zum Ausdruck kommt.

Der Typus der Verbindungen ist mithin:  $\text{ZrO}_2 : \text{FeO}(\text{ZnO}) : \text{SO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 3 : 6$ , also  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{FeO}(\text{ZnO}) \cdot (\text{SO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Die Körper lösen sich unter teilweiser Zersetzung in Wasser auf.  
Desgleichen wirkt Schwefelsäure höherer Konzentration zer-  
setzend ein.

Die Mutterlaugen enthalten 44%  $\text{SO}_3$  und 0,3% Gesamtoxyde  
beim Eisen bzw. 49%  $\text{SO}_3$  und 0,3% Gesamtoxyde beim Zink.

Für die umfangreiche Unterstützung meiner Arbeiten bin ich  
Herrn Professor Dr. KOHLMAYER sehr zu Dank verpflichtet.

**Berlin-Charlottenburg**, Mitteilung aus dem Metallhütten-  
männischen Institut der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Oktober 1932.